

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Thèse

Présentée par :

Mme : NADIA SAADALLAH Née CHAHMANA

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie électrochimique

THÈME

**Etude du mécanisme de réduction de PbO_2 :
Application de l'électrode à microcavité.**

Soutenue/..... /

Devant le jury composé de :

Président:	N.CHELALI	Professeur	Centre Universitaire-B.B.A
Rapporteur:	L.ZERROUAL	Professeur	UFA de Sétif
Examineurs :	L.MAKHLOUFI	Professeur	Université de Béjaia
	A.M. AFFOUNE	Professeur	Université de Guelma
	M.BOUTAHALA	Professeur	UFA de Sétif
	R.FITAS	Professeur	UFA de Sétif

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire d'énergétique et électrochimie du solide de l'université Ferhat Abbas de Sétif « LEES ».

Je remercie infiniment mon directeur de thèse Professeur L ZERROUAL, pour son permanent suivi, ses précieux conseils et ses fructueuses recommandations, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je voudrais remercier Mr N. CHELALI Professeur au centre Universitaire de Bordj Bouarréridj pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier Mr L.MAKHLOUFI Professeur à l'Université de Bejaïa, d'avoir bien voulu participer au jury de la thèse.

Je remercie également Mr A.M.AFFOUNE Professeur à l'Université de Guelma d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie également Mr M.BOUTAHALA Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.

Je remercie aussi Mr R.FITAS Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

Je remercie le Professeur D.Pavlov le directeur du laboratoire « CLEPS » de Sofia et sa collaboratrice Madame M Matrakova, pour leur chaleureuse hospitalité lors de mon stage et leur précieuse aide et collaboration.

Je remercie également tous mes collègues chercheurs du laboratoire de recherche de l'Université Ferhat Abbas de Sétif.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé à réaliser cette thèse.

Merci

Dédicace

Je dédie cette thèse à :

Mon père et ma mère qui n'ont jamais cessé de me soutenir.

Mes adorables Sœurs.

Mon unique frère.

Mon mari.

Mes enfants.

Sommaire

<i>Liste des abréviations et symboles</i>	i
<i>Liste de figures</i>	ii
<i>Liste des tableaux</i>	vi
<i>Introduction et but du travail</i>	1
 <u>CHAPITRE I : Etude bibliographique: Partie A : Accumulateurs au plomb</u>	
I-A-1/ Besoin d'énergie.....	3
I-A-2/ L'accumulateur en tant que source d'énergie	3
I-A-3 / Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui.....	5
I-A-4/ Les différents constituants de la batterie au plomb.....	6
I-A-5/ Constitution de la batterie au plomb.....	6
I-A-6/ Différents types d'accumulateurs au plomb.....	10
I-A-7/ Principe de fonctionnement de l'Accumulateur au plomb ouvert.....	12
I-A-8/ Les principales réactions en charge-décharge.....	13
I-A-9/ Description qualitative des réactions en charge et décharge.....	14
I-A-10/ Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb.....	15
 <u>CHAPITRE I : Etude bibliographique: Partie B : Le plomb et ses oxydes</u>	
I-B-1/ Le plomb et ses oxydes.....	18
I-B-2/ Thermodynamique du système électrochimique Pb/H ₂ O/H ₂ SO ₄	18
I-B-3/ Equilibres durant la polarisation du Plomb dans l'acide sulfurique.....	19
I-B-4/ L'équilibre Pb/PbO/PbSO ₄	20
I-B-5/ Les oxydes intermédiaires de Pb.....	22
I-B-6/ Système de l'électrode Pb/PbO ₂ /PbSO ₄	24

I-B-7/ Rôle de l'eau dans le mécanisme de réduction de PbO ₂ en milieu sulfurique	28
I-B-8/ Effet du dopage sur la réactivité de β-PbO ₂	30

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

II-A/ Techniques physico-chimiques.....	33
II-A-1/ Diffraction des rayons-X	33
II-A-2/ Analyse chimique.....	35
II-A-3/ Absorption atomique.....	36
II-A- 4/ Analyse thermique.....	38
II-A-5/ Mesure de la conductivité électrique.....	38
II-A-6/ La microscopie électronique à balayage (MEB et TEM).....	39
II-B/ Techniques électrochimiques.....	39
II-B-1/ Voltampérométrie linéaire et cyclique sur l'électrode à microcavité.....	39
II-B-2/ Décharges intensostatiques sur grande électrode.....	41

CHAPITRE III : Etude du mécanisme de réduction de β PbO₂
« Application de l'électrode à microcavité »

III-1/ Synthèse de β-PbO ₂ électrochimique.....	43
III-2/ Analyse par diffraction des rayons-X.....	43
III-3/ Analyse thermique.....	46
III-4/ Analyse chimique.....	49
III-5/ Effet du chauffage sur la structure cristalline de β-PbO ₂	49
III-6/ Caractérisation électrique de β-PbO ₂	51
III-7/ Examen au microscope électronique à balayage.....	52
III-8/ Etude du mécanisme de réduction de β-PbO ₂ sur l'électrode à microcavité.	53
III-8-a/ Comportement électrochimique de β-PbO ₂ sur MEC.....	54

III-7-b/ Effet du cyclage sur la capacité de réduction de β -PbO ₂ sur la microélectrode à cavité (MEC).....	55
III-8-c/ Conclusion sur l'application de la microélectrode à cavité.....	57
III-9/ Etude de la réduction électrochimique de β -PbO ₂ sur plaques.....	57
III-10/ Décharges intensiostatiques sur poudre.....	59
III-11/ Rôle de l'eau dans le mécanisme de réduction de β -PbO ₂	60

CHAPITRE IV : Effet du dopage sur les propriétés physiques et électrochimiques de β -PbO₂

IV-1/ Synthèse et caractérisation physicochimique de β PbO ₂ dopé.....	62
IV-2/ Caractérisation physicochimique du bioxyde de plomb dopé.....	62
IV-2-a/ Analyse par diffraction aux rayons-X	62
IV-2-b/ Analyse chimique.....	65
VI-2-c/ Analyse thermogravimétrique.....	66
IV-2-d/ Microscopie électronique à balayage (MEB).....	74
IV-3/ Effet du chauffage sur la structure de β -PbO ₂ dopé.....	76
IV-4/ Caractérisation électrique des pastilles de β -PbO ₂ dopés.....	81
IV-5/ Effet du dopage sur la capacité de réduction de β -PbO ₂	82
IV-5-a / Voltamétrie cyclique sur plaques de β -PbO ₂ dopé.....	82
IV-5-b/ Décharges intensiostatiques sur poudre.....	86
<u>Conclusion générale</u>	88
<u>Bibliographie</u>	90
<u>Annexe</u>	95

Liste des abréviations et symboles

- **PAM:** Masse active positive.
- **PbO₂:** Bioxyde de plomb.
- **PbSO₄:** Sulfate de plomb.
- **PbO:** monoxyde de plomb.
- **DRX:** Analyse par diffraction des rayons X.
- **Thêta(θ):** Angle de diffraction .
- **A.S.T.M:** American Système Testing Métal.
- **d :** Distance réticulaire.
- **FWHM:** largeur à mi-hauteur du pic.
- **TG:** Thermogravimétrie.
- **ATD:** Analyse thermogravimétrique différentielle.
- **DSC:** Courbe d'énergie de déshydratation en fonction de la température.
- **MEB:** Microscopie électronique à balayage.
- **TEM:** Microscopie à transmission électronique.
- **D_{H+}:** Coefficient de diffusion.
- **MEC:** La microélectrode à cavité.
- **I_p:** Intensité de courant de pic.
- **I_c:** Intensité de courant cathodique .
- **E_p:** Potentiel de pic.
- **v_b:** Vitesse de balayage.
- **D_{H+}:** Coefficient de diffusion.
- **ppm:** partie par million.
- **ND:** PbO₂ non dopé.
- **Sn²⁺ :** Etain.
- **Sb³⁺ :** Antimoine.
- **Mg²⁺ :** Magnésium.
- **Al³⁺ :** Aluminium.
- **Me²⁺ :** Cation du métal.

Liste des figures

CHAPITRE I : Etude bibliographique.

Figure I-A-1: Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert..... (batterie de démarrage)	7
Figure I-A-2: Vue éclatée d'une batterie de démarrage.....	9
Figure I-A-3: Illustration schématique du mécanisme de dissolution..... précipitation au sein des pores de la matière active négative éclatée d'une batterie de démarrage.	12
Figure I-A-4: Schéma représentatif des différentes étapes de fabrication d'une batterie.....	17
Figure I-B-1: Diagramme de Pourbaix potentiel-pH du système Pb-H ₂ O- H ₂ SO ₄	19
Figure I-B-2: Schéma de diagramme des oxydes intermédiaires dans le..... domaine PbO-PbO ₂ .	22
Figure I-B-3: Relation entre la structure et la maille élémentaire de α -PbO et les oxydes pseudo cubiques.....	23
Figure I-B-4: Mailles unitaires de a) α -PbO ₂ et b) β -PbO ₂	25
Figure I-B-5: Entassement des octaèdres dans α et β -PbO ₂	26
Figure I-B-6: Schéma représentatif du rôle de chaque type d'eau dans la masse active positive.....	30

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

Figure II-A-1: Dispositif expérimental de l'absorption atomique.....	37
Figure II-B-1: Schéma de la microélectrode à cavité.....	41

CHAPITRE III : Etude du mécanisme de réduction de β PbO₂
« Application de l'électrode à microcavité »

Figure III-1: Spectres de diffraction RX du bioxyde de plomb β -PbO ₂ Electrochimique et chimique.	44
Figure III-2: Courbe TG de β -PbO ₂	46

Figure III-3: Courbe DTG globale de βPbO_2	47
Figure III-4: Courbe thermogravimétrique DSC globale.....	48
Figure III-6: Spectre RX relatif à $\beta\text{-PbO}_2$ chauffé à différentes températures.....	50
Figure III-7: Variation des intensités des pics RX de $\beta\text{-PbO}_2$ chauffé à différentes températures.....	50
Figure III-8 : Cellule de mesure de la conductivité électrique.....	51
Figure III-9: Image des particules de $\beta\text{-PbO}_2$ par MEB.....	52
Figure III-10: Image des particules de $\beta\text{-PbO}_2$ par TEM.....	53
Figure III-11: Schéma du dispositif expérimental.....	54
Figure III-12: Comportement électrochimique de $\beta\text{-PbO}_2$ sur MEC.....	55
Figure III-13: Cyclage de $\beta\text{-PbO}_2$ sur MEC dans H_2SO_4 1M	56
Figure III-14: Evolution de la capacité de $\beta\text{-PbO}_2$ sur MEC en fonction du nombre de cycle.....	56
Figure III-15: Cyclage voltamétrique de $\beta\text{-PbO}_2$ sur plaque.....	58
Figure III-16: Evolution de la capacité de $\beta\text{-PbO}_2$ sur plaque en fonction du nombre de cycle.....	58
Figure III-17: Décharge intensiostatique sur poudre de $\beta\text{-PbO}_2$ à une intensité de courant cathodique égale à 1 mA.....	59
Figure III-18 : Effet du chauffage sur la capacité de réduction de $\beta\text{-PbO}_2$	60

CHAPITRE IV : Effet du dopage sur les propriétés physiques et électrochimiques de $\beta\text{-PbO}_2$

Figure IV-1: Spectre DRX de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé et non dopé.....	63
Figure IV-2: Intensités des lignes de diffraction qui correspondent aux distances inter-planaires 3,50 ; 2,79 ; et 2,48 Å pour $\beta\text{-PbO}_2$ mesurées pour les différents échantillons.....	64
Figure IV-3 : Pertes en masse des différents échantillons en fonction de la température de chauffe (TG).....	67
Figure IV- 4: Courbe DTG de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé et non dopé.....	68

Figure IV-5: courbe DSC pour les échantillons dopés et non dopés.....	69
Figure IV-6: Perte en masse en (%) des échantillons dopés et non dopés.....	70
Figure IV-7: Evolution de l'énergie de déshydratation en fonction de la perte en masse pour les différents échantillons.....	72
Figure VI-8: Schéma illustrant la position de Sb^{3+} (a), Sb^{5+} (b) et Sn^{2+} (c) dans la chaîne de $\beta-PbO_2$	73
Figure VI-9: Images microscopiques des particules de $\beta-PbO_2$ dopé et non dopé...	74
Figure IV-10: Images de microscopie à transmission électronique TEM de $\beta-PbO_2$ dopé et non dopé.....	75
Figure IV-11: DRX de $\beta-PbO_2$ dopé par l'étain et chauffé à différentes.....	77
Températures.	
Figure IV-12: Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta-PbO_2$ dopé par Mg^{2+}	78
Figure IV-13: Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta-PbO_2$ dopé par Al^{3+}	78
Figure IV-14: Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta-PbO_2$ dopé par Co^{2+}	79
Figure IV-15: Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta-PbO_2$ dopé par Sb^{3+}	79
Figure IV-16: Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta-PbO_2$ dopé par Sn^{2+}	80
Figure IV-17 : Voltamogramme relatif à la réduction de $\beta-PbO_2$ dopé par..... l'étain.	82
Figure IV-18: Voltamogramme relatif à la réduction de $\beta-PbO_2$ dopé par..... l'antimoine.	83
Figure IV-19: Voltamogramme relatif à la réduction de $\beta-PbO_2$ dopé par le..... magnésium.	83
Figure IV-20: Voltamogramme relatif à la réduction de $\beta-PbO_2$ dopé par..... l'aluminium.	84

Figure IV-21: Voltamogramme relatif à la réduction de β -PbO₂ dopé par le..... 84
cobalt.

Figure IV-22: Variation de la capacité de réduction de β PbO₂ dopé et non dopé
en fonction du nombre de cycles..... 85

Figure IV-23: Décharges intensiostatiques sur poudre de β -PbO₂ non dopé et
celui dopé par l'étain et l'Antimoine..... 86

Annexe

Figure 1: Spectres DRX de β -PbO₂ dopé et non dopé en fonction de la..... 99
température de chauffe.

Liste des tableaux

Tableau I-A-1: Caractéristiques des différents systèmes électrochimiques.....	6
Tableau I-A-2: Principales comparaisons des deux types de batterie au..... plomb.	11
Tableau III-1: Taille des particules de β -PbO ₂	45
Tableau III-2: Valeurs de perte en eau et énergie de déshydratation totale..... de β -PbO ₂ .	49
Tableau III-3 : Composition chimique de β -PbO ₂	49
Tableau III-4 : Valeur de la conductivité électrique de β -PbO ₂	52
Tableau IV-1 : Concentrations des différents dopants.....	62
Tableau IV-2: Variation de la taille des cristallites de β -PbO ₂ dopé et non..... dopé (%).	65
Tableau VI-3 : Composition chimique de β -PbO ₂ dopé et non dopé.....	66
Tableau IV-4: Valeurs de la conductivité électrique des différentes pastilles de β -PbO ₂	81

Annexe

Tableau 1 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO ₂ non dopé.....	96
Tableau 2 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO ₂ dopé par Sb ³⁺	96
Tableau 3 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO ₂ dopé par Mg ²⁺	97
Tableau 4 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO ₂ dopé par Sn ²⁺	97
Tableau 5 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO ₂ dopé par Al ³⁺	98
Tableau 6 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO ₂ dopé par Co ²⁺	98
Tableau 7: Variation de la taille des particules de β -PbO ₂ non dopé en..... fonction du chauffage.	100
Tableau 8 : Variation de la taille des particules de β -PbO ₂ dopé par Mg ²⁺ en fonction du chauffage.....	100

Tableau 9 : Variation de la taille des particules de β -PbO ₂ dopé par Al ³⁺ en fonction du chauffage.....	100
Tableau 10: Variation de la taille des particules de β -PbO ₂ dopé par Co ²⁺ en fonction du chauffage.	101
Tableau 11 : Variation de la taille des particules de β -PbO ₂ dopé par Sb ³⁺ en fonction du chauffage.	101
Tableau 12 : Variation de la taille des particules de β -PbO ₂ dopé par Sn ²⁺ en fonction du chauffage.	101

Introduction et but du travail

La masse active de l'électrode positive de l'accumulateur au plomb est formée par oxydation électrochimique de l'oxyde et du sulfate basique de plomb.

La capacité de la plaque positive dépend principalement du rapport entre les deux variétés du bioxyde de plomb α et β PbO_2 et la structure de la masse active positive.

Pavlov[1] a montré que le bioxyde de plomb de la masse active positive est un système cristal-gel qui assure une conductivité électronique et protonique. Dans les couches anodiques des électrodes au plomb polarisées en milieu sulfurique à un potentiel supérieur à 0,95 V/Hg/Hg₂SO₄, Monahov et Pavlov [2] ont trouvé des structures hydratées. Les ions Pb^{4+} sont formés à la surface de l'électrode, ils sont instables en milieu aqueux et forment Pb(OH)_4 , ce dernier est partiellement ou complètement déshydraté et donne respectivement PbO(OH)_2 et PbO_2 .

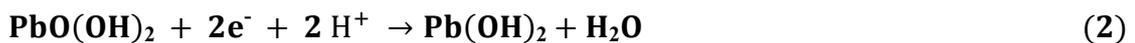
La surface de l'électrode est couverte par le Pb(OH)_4 , PbO(OH)_2 et PbO_2 , cette couche a les propriétés d'un gel. L'équilibre suivant est établi lors de la formation des particules de PbO_2 .



Zone du cristal **zone hydratée (gel)**

Selon Pavlov *et Coll.* [3], au cours de la décharge de la plaque positive de l'accumulateur, la réduction de PbO_2 et PbO(OH)_2 en PbSO_4 , se fait en deux étapes, la première est électrochimique et s'effectue dans la zone hydratée (gel) avec la participation de l'électron qui provient du cristal donc de l'intérieur de la plaque et du proton arrivant de l'électrolyte (mécanisme de l'électron-proton) ou processus à double injection [1,3,4] donnant Pb(OH)_2 . La deuxième étape est chimique au cours de laquelle Pb(OH)_2 est converti en PbSO_4 .

Les deux étapes du mécanisme s'écrivent alors :



Fitas *et coll.* [5] ont utilisé un système tout solide exempt de sulfates et ont montré que la réduction de la plaque positive se fait en deux étapes électrochimiques, chacune d'elles met en jeu un électron.

Le rôle de l'eau de structure et les ions H^+ dans la réactivité de la masse active positive a été confirmé par différents auteurs [6-20]. Il a été prouvé que le traitement thermique de la masse active positive fait évaporer l'eau des zones hydratées et diminue considérablement le coefficient de diffusion D_{H^+} et évidemment réduit la capacité de décharge de la plaque.

L'effet de l'ajout des ions métalliques à la solution et dans la grille sur les performances électriques de la batterie a été étudié par de nombreux auteurs [21-28]. Il a été montré que ces cations présents dans la solution sont impliqués dans l'échange des groupements H^+ et OH^- dans la zone gel du bioxyde de plomb ce qui fait changer le rapport entre les deux zones cristallines et amorphes.

Le but de ce travail est dans un premier lieu d'étudier le mécanisme de réduction de $\beta-PbO_2$ en milieu sulfurique en utilisant l'électrode à microcavité puis confirmer le rôle de l'eau dans le mécanisme ensuite étudier l'effet du dopage de la plaque positive par les ions métalliques sur la structure, le degré d'hydratation des particules de PbO_2 et sur leur réactivité électrochimique.

Ce travail a été réparti en quatre chapitres :

Après une étude bibliographique (Chapitre I) sur le plomb et ses oxydes et sur l'accumulateur au plomb, nous avons présenté les différentes techniques expérimentales utilisées (Chapitre II).

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de $\beta-PbO_2$, sa caractérisation physicochimique et thermique ainsi que son mécanisme de réduction en utilisant l'électrode à microcavité.

Le chapitre IV traite le dopage de $\beta-PbO_2$ par des ions métalliques et l'étude de son effet sur la structure, la teneur en eau et la réactivité électrochimique de la masse active positive.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Partie A : L'accumulateur au plomb

I-A-1/ Besoin d'énergie :

L'électricité est un vecteur énergétique très demandé, mais l'un de ses inconvénients majeurs est sa difficulté à être stockée. Or, une bonne partie des activités humaines a besoin de s'affranchir de cette contrainte. Autre besoin, celui de la sécurité d'approvisionnement ou plutôt de sa continuité, surtout pour des périodes très courtes, bon nombre d'équipements ne supportent pas de microcoupures d'alimentation. Ces différents besoins peuvent être couverts par les accumulateurs, dispositifs de stockage d'électricité.

L'expansion rapide des appareils électroniques transportables (ordinateurs et téléphones portables, assistants personnels, caméscopes, etc.) a été rendue possible grâce aux progrès des accumulateurs qui l'ont accompagnée.

Cette profonde mutation dans le domaine du « portable grand public » ralentit aujourd'hui dans les pays développés, mais d'autres mutations de la société sont en cours et d'autres secteurs de l'économie expriment à leur tour le besoin accru de sources d'énergie performantes, que ce soit dans le domaine des transports ou dans le domaine stationnaire. Le besoin d'avantage de puissance électrique disponible à bord des automobiles pousse les chercheurs à mettre au point de nouveaux systèmes performants.

I-A-2 / L'accumulateur en tant que source d'énergie :

Les accumulateurs restituent l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques sous forme d'énergie électrique. Un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée, est pour l'essentiel défini par quatre grandeurs :

- Sa densité d'énergie massique (ou énergie spécifique), en Wh/kg, qui correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse d'accumulateur.

- Sa densité d'énergie volumique, en Wh/l, qui correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de volume d'accumulateur.
- Sa densité de puissance massique, en W/kg, qui représente la puissance que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur.
- Sa cyclabilité, exprimée en nombre de cycle qui caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer le même niveau d'énergie après chaque nouvelle recharge.

Les fabricants d'accumulateurs ont étudié ces vingt dernières années de nombreux couples électrochimiques pour remplacer les accumulateurs traditionnels, plomb et nickel/cadmium (Ni/Cd). Plus récemment, deux nouvelles familles d'accumulateurs, le nickel/hydrure métallique (Ni/MH) et le lithium-ion (Li-ion) ont vu le jour. Ces deux systèmes possèdent des énergies spécifiques et des densités d'énergie très supérieures aux systèmes traditionnels, et excluent le plomb ou le nickel/cadmium pour toutes les applications de téléphonie portable.

Les accumulateurs au plomb voient leurs performances limitées par une importante modification morphologique des matières actives au cours du cyclage conduisant à un faible taux d'utilisation de ces dernières. Ils ont néanmoins l'avantage d'une production industrielle de masse sans comparaison avec les autres filières. Leur coût, nettement inférieur à celui des autres technologies reste le principal facteur d'attraction pour les constructeurs automobiles. L'augmentation du rendement des matières actives ayant jusqu'à ce jour été une butée, les améliorations sont orientées surtout vers la recherche de nouvelles architectures internes (pseudo-bipolaire, bipolaire) et de nouveaux procédés de mise en œuvre (compression, mousses métalliques) [29].

Les accumulateurs et piles électrochimiques permettent de disposer d'une réserve d'énergie électrique autonome. Leur utilisation est très répandue et en plein essor, notamment avec le développement du véhicule électrique [30]. Le problème de ces éléments énergétiques est de réussir à les maintenir en bon état le plus longtemps possible bien qu'ils soient le siège de nombreux phénomènes électrochimiques non linéaires et qu'ils subissent une altération de leurs performances au cours de leurs utilisations.

I-A-3 / Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui :

Bientôt 150 ans d'études sur l'accumulateur au plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclé à plus de 97% [31,32].

Aujourd'hui il existe différents types d'accumulateurs au plomb, et différentes technologies pour mieux répondre aux spécificités des applications qui l'emploient.

La batterie au plomb s'est améliorée au fil des ans, et continuera de l'être. Elle est notamment utilisée pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les alimentations de secours, le photovoltaïque...A ces domaines sont adaptées des technologies d'accumulateurs au plomb, qui se caractérisent notamment par l'épaisseur et les alliages des grilles, un électrolyte liquide ou immobilisé, des plaques planes ou tubulaires...

Le marché mondial des batteries (toutes technologies confondues) regroupe trois catégories : Les batteries portables, de démarrage et industrielles (de traction et stationnaire). La croissance du marché mondial des batteries au plomb amène le chiffre d'affaires à 12 milliards d'euros en 2002 ce qui représente 65% de la production totale [33]. L'importance de ce chiffre s'explique par le fait que, malgré la forte augmentation de la part des technologies lithium-ion (Li-ion), nickel-métal hydrure (Ni-MH)... associées au marché des batteries portables, la technologie de l'accumulateur au plomb reste majoritairement employée dans les domaines du démarrage, de la traction et du stationnaire. Pour ces domaines en dehors de l'encombrement, la batterie au plomb sera souvent préférée en raison de son faible coût d'investissement.

Il existe d'autres systèmes de stockage d'énergie que les batteries (volants d'inertie, air comprimé, super-capacités...) notamment pour des utilisations à grande échelle, mais leurs domaines d'applications sont relativement restreints pour le moment en raison des coûts et niveau de développement.

Dans le **tableau I-A-1** sont résumés les principaux avantages et inconvénients des systèmes électrochimiques en lice [34,35].

Les recherches actuelles persistent à rendre le système plomb- acide encore plus compétitif afin d'améliorer son énergie massique, son aptitude aux charges et décharges rapides et augmenter sa durée de vie (cas de notre étude).

Tableau I-A-1 : Caractéristiques des différents systèmes électrochimiques.

Élément	Pb-acide	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Tension nominale (V)	2 à 2,15	1,2	1,2	3,6
Énergie massique en (Wh/kg)	25 à 40	40 à 60	60 à 80	100 à 150
Durée en cyclage	-	+++	++	+
Conservation de la charge	++	-/+	-/+	++
Autodécharge (%/mois)	2 à 5	20 à 25	20 à 25	6 à 10
Stockage à l'état déchargé	-	+++/>++	++/>+	-
Charge rapide	-	+++	++	+
Décharge rapide	-	+++	++	+
Basse température	+	+++	+	+/>++
Haute température	++	++	+	+
Effet mémoire	non	oui	oui	non
Niveau de développement	++	+	+	(+)
Sécurité	++	++	+	-
Rendement	0,8	0,7	0,75	0,9
Coût relatif	1	>3	>4	>5
Ordre de prix (€/kWh)	40 à 150			

I-A-4/ Les différents constituants de la batterie au plomb :

Un élément est un couple électrochimique à deux électrodes plongées dans une solution. Selon les technologies, ce couple peut être NiOOH/Cd pour les batteries nickel cadmium, Li/oxyde métallique pour les batteries lithium-ion, PbO₂/Pb pour les batteries au plomb. Ces systèmes présentent des forces électromotrices différentes. Le terme demi-élément désigne une électrode. Le terme "accumulateur" est employé pour un élément rechargeable, le distinguant ainsi de la pile (élément non rechargeable). Un accumulateur est donc un générateur réversible: il peut stocker de l'énergie, en convertissant l'énergie chimique en énergie électrique, puis la restituer à tout moment sur demande. Chaque élément a une tension nominale de 2 Volts, la mise en série des éléments délimite la tension et la capacité désirée de l'accumulateur.

Par exemple, la batterie de démarrage d'un véhicule thermique est annoncée de "12V" ceci signifie qu'elle comprend six éléments de 2V.

I-A-5/ Constitution de la batterie au plomb:

L'élément de 2V est l'unité de base d'une batterie au plomb. Il se compose notamment d'électrodes positives et négatives, d'un séparateur microporeux et d'un électrolyte.

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") comprend des plaques planes positives (2) et négatives (1) assemblées en alternance (**figure I-A-1**).

Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la capacité de l'élément. Par exemple, l'électrode positive comporte ici quatre plaques en parallèle, reliées par un connecteur (4). Pour éviter les courts-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur micro poreux isolant est placé entre ces plaques lors du montage (3).

Les plaques positives et négatives sont assemblées en faisceaux (6) et plongées dans une solution d'acide sulfurique et d'eau distillée. Chaque faisceau constitue ainsi un élément.

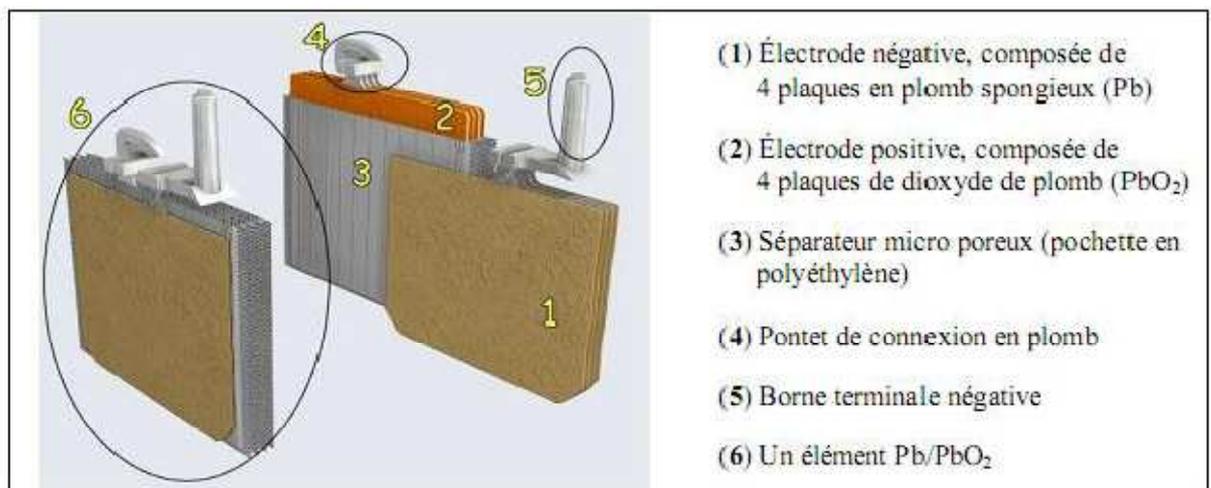


Figure I-A-1 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage).

L'ensemble est contenu dans un bac (en polypropylène, PVC ou ABS) muni d'orifices en partie supérieure pour permettre le remplissage des éléments et les compléments en eau si nécessaire ainsi que pour l'évacuation des gaz produits. Les deux bornes en plomb permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur. [36-38].

a/ Les grilles

Maillon fondamental de la batterie, elles sont constituées d'alliages de plomb. Elles servent à la fois à la collecte du courant et à la tenue mécanique de la matière active.

De nombreuses recherches leur sont consacrées et beaucoup de soins sont apportés à leurs alliages, car c'est souvent la corrosion des grilles qui limite la durée de vie des batteries au plomb, le choix du métal des grilles reste limité. Le plomb est à peu près le seul métal qui, sans constituer un poison pour la batterie, supporte convenablement les conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement, d'autres métaux (étain, antimoine, calcium, argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'en améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion.

Que ce soit pour les batteries de démarrage ou les batteries industrielles, les alliages traditionnels composés de "plomb-antimoine" tendent à être délaissés. Aujourd'hui, la plupart des alliages sont à base de "plomb-calcium": en dérivent d'innombrables grilles, dites au "plomb calcium", avec différents teneurs en étain, argent, baryum, selon les utilisations [39,40].

b/ L'électrode négative

Ses plaques sont réalisées selon la technologie "plaques planes", elles sont constituées de grilles empâtées. La matière active en plomb spongieux (Pb) est également préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Pour que la porosité de la matière active se dégrade moins rapidement, d'autres produits, qualifiés d'expandeurs, lui sont ajoutés en faible quantité. La surface réactionnelle de la matière active négative est de l'ordre de $0,5\text{m}^2/\text{g}$.

c/ L'électrode positive

Il existe deux types d'électrodes positives: les plaques tubulaires et les plaques planes. Les plaques planes sont fabriquées selon le procédé Faure comme le montre la **figure I-A-2**, sur une grille en alliage de plomb (**a**) qui assure la tenue mécanique de la plaque et la collecte de courant, est appliquée une pâte réactionnelle, en moyenne obtenue par mélange de poudre de plomb et d'eau. Lors de la formation de la plaque positive, la matière active est oxydée en bioxyde de plomb (PbO_2) de couleur brun foncé (**b**).

La granulométrie de la poudre est très importante car elle détermine la surface spécifique de la matière active, Pour les plaques positives, la surface réactionnelle est d'environ $2\text{m}^2/\text{g}$. Ce type de plaques est utilisé dans le domaine des batteries de démarrage [41].

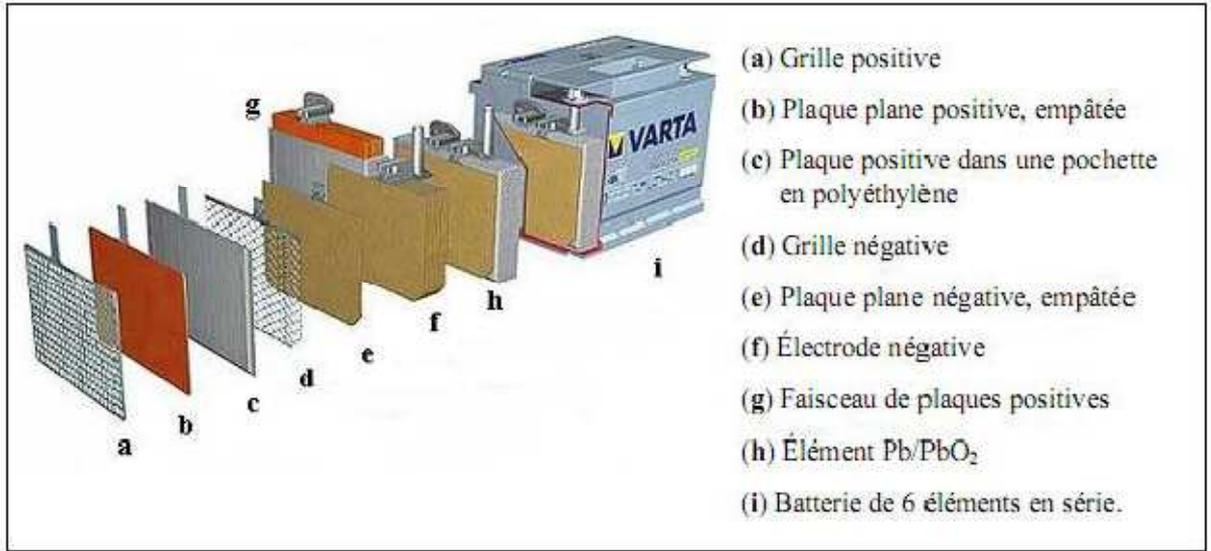


Figure I-A-2 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage.

Les plaques tubulaires sont constituées d'épines en alliage de plomb (collecteur de courant) enfilées dans un tube poreux qui reçoit, dans l'espace libre entre l'épine et la gaine, la matière active. Ainsi, l'électrode positive est composée d'une rangée de tubes cylindriques qui sont placés verticalement.

La forme cylindrique permet à la matière active de se dilater et de se contracter au cours des cycles charge-décharge, tout en conservant une excellente cohésion et un bon contact électrique avec le conducteur central. Cette technologie plus robuste (plus lourde et plus volumineuse) est utilisée dans les applications nécessitant des durées élevées en cyclage et durée de vie: la traction lourde, le stationnaire (de secours et photovoltaïque).

d/ Le séparateur micro poreux : Pour éviter le court circuit entre les plaques, le séparateur doit avoir :

- une résistance mécanique appropriée, pour supporter les contraintes dues aux variations de volume des matières actives pendant les cycles charge – décharge.
- une stabilité chimique dans le milieu acide.
- une structure micro poreuse, pour permettre la diffusion facile des anions et cations de l'électrolyte.

Le séparateur peut avoir un rôle plus actif en appliquant une pression mécanique sur les électrodes, de nouveaux séparateurs ont été étudiés, comme l'AJS (Acid Jellying Separator) dans les batteries à recombinaison, afin d'augmenter la durée de vie des électrodes en limitant la dégradation des matériaux actifs et la corrosion des grilles positives [42]. Ils sont généralement réalisés en polymères (polyéthylène), en laine de verre ou en fibre de bois [43].

d/ L'électrolyte:

Selon le type de batterie, l'électrolyte est liquide, gélifié ou absorbé. Il joue un double rôle: il assure le transport d'électricité par conduction ionique et participe en tant que réactif aux réactions charge-décharge. Dans l'électrolyte, les déplacements ioniques sont dus à deux phénomènes ; La migration et la diffusion.

L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique de densité 1,28 dont la proportion massique est de 33%. Les molécules d'acide sulfurique se dissocient majoritairement en ions hydronium H_3O^+ et en ions hydrogénosulfate HSO_4^- solvatés.

L'électrolyte gélifié est produit à partir d'une poudre de silice colloïdale, imbibée d'acide sulfurique, le gel ainsi formé permet d'immobiliser l'électrolyte à l'intérieur de la silice, mis à part le fait qu'ils soient immobilisés, ces électrolytes restent une solution aqueuse d'acide sulfurique. Le volume d'électrolyte et sa densité sont définis par le fabricant en fonction du type et de l'usage de la batterie, sa capacité, sa durée de vie, l'intensité des courants à fournir et la température de fonctionnement.

I-A-6/ Différents types d'accumulateurs au plomb :

Il existe deux types d'accumulateurs au plomb, la batterie dite ouverte et la batterie scellée ou à recombinaison de gaz **tableau I-A-2**.

a/ La batterie au plomb ouverte :

Lors du fonctionnement de la batterie au plomb dite ouverte, les productions de gaz suite aux réactions secondaires de décomposition de l'eau s'échappent naturellement par les orifices prévus au niveau des bouchons.

Le dégagement de dihydrogène dans le lieu de stockage des batteries est source de danger, car son mélange avec l'air ambiant est potentiellement explosif à partir de 4% en volume.

Tableau I-A-2 : Principales comparaisons des deux types de batterie au plomb.

TYPE DE BATTERIE AU PLOMB	OUVERTE (II.1.5.1)	À RECOMBINAISON DE GAZ (II.1.5.2)	
ÉLECTROLYTE	liquide	gélifié	absorbé (par le séparateur)
APPELLATION ANGLO-SAXONNE	flooded (ou vented) battery	Gel VRLA (ou sealed) battery	VRLA (ou sealed) AGM separator battery
AVANTAGES	<ul style="list-style-type: none"> • durée de vie pouvant être importante (5 à 15 ans) • technologie la moins chère 	<ul style="list-style-type: none"> • recombinaison => pas de perte en eau (<i>pas d'entretien</i>) • très faible taux de dégagement de gaz (<i>sécurité</i>) 	
INCONVÉNIENTS	<ul style="list-style-type: none"> • consommation d'eau (<i>maintenance</i>) • installation en locaux spécifiques (<i>dégagements gazeux</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> • plus faible durée de vie (<i>modes de défaillance spécifiques</i>) • plus sensible à la température 	

Dans le cadre du stationnaire de secours, une installation en locaux spécifiques ventilés est obligatoire. Les batteries ouvertes produites aujourd'hui (à base de grilles à fortes surtensions d'oxygène et d'hydrogène, sont souvent qualifiées de batteries "sans maintenance" ou "sans entretien".

Ces appellations ont été choisies car la consommation d'électrolyte est si faible que la réserve d'électrolyte d'origine est suffisante pour assurer le bon fonctionnement de la batterie pendant toute sa durée de vie.

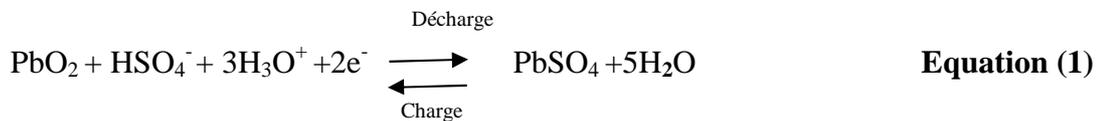
b/ La batterie à recombinaison de gaz:

Les premières batteries à recombinaison de gaz sont apparues fin des années 1950, grâce à la fabrication d'un électrolyte gélifié. Ce type d'électrolyte permet la formation de chemins gazeux facilitant le transfert rapide du dioxygène, qui suit alors un cycle interne : produit à l'électrode positive, sa diffusion vers l'électrode négative est optimisée et il atteint l'électrode négative où il y est réduit (formation de molécules d'eau. Les batteries à recombinaison de gaz sont appelées aussi batteries VRLA (Valve-Regulated Lead-Acid) ou batteries étanches [44,45].

I-A-7/ Principe de fonctionnement de l'Accumulateur au plomb ouvert :

En décharge, les matériaux actifs positifs et négatifs produisent, respectivement par réduction et par oxydation, des ions Pb^{2+} **figure I-A-3** qui, en se combinant avec des ions sulfates contenus dans l'électrolyte, se fixent en cristaux de sulfate de plomb à la surface de l'électrode. Cette transformation du bioxyde de plomb et du plomb spongieux porte le nom de "Double sulfatation". L'électrode où a lieu l'oxydation est appelée anode et celle où a lieu la réduction, la cathode.

L'électrode positive a un comportement de cathode en décharge car le PbO_2 est réduit en $PbSO_4$, et devient anode en charge puisque le $PbSO_4$ s'oxyde en PbO_2 selon l'équation (1).



L'électrode négative est anode en décharge (oxydation du Pb en $PbSO_4$) et cathode en charge.

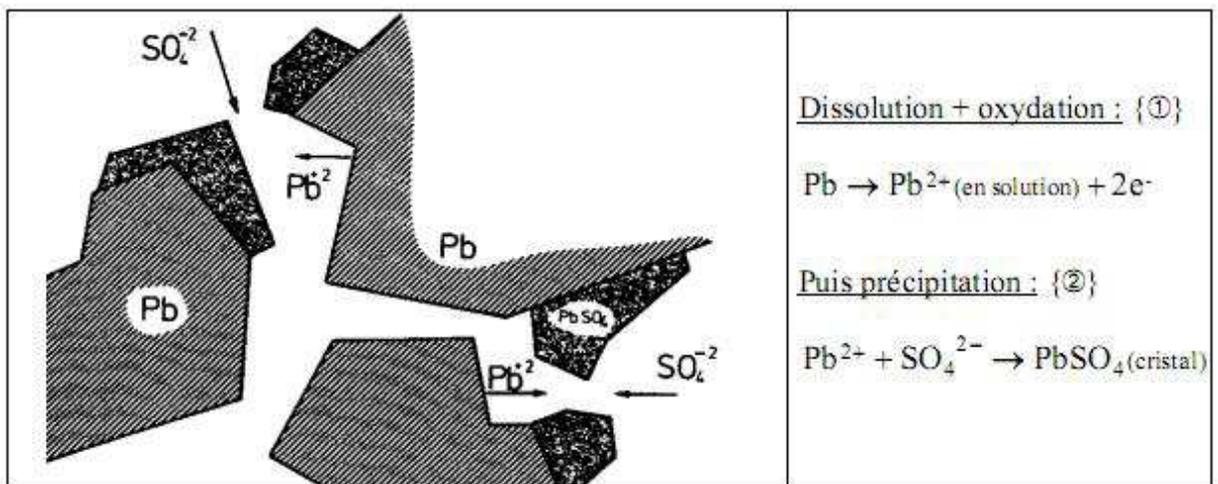
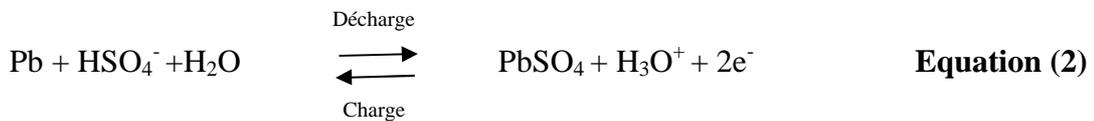
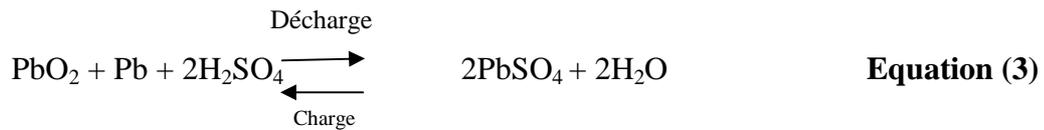
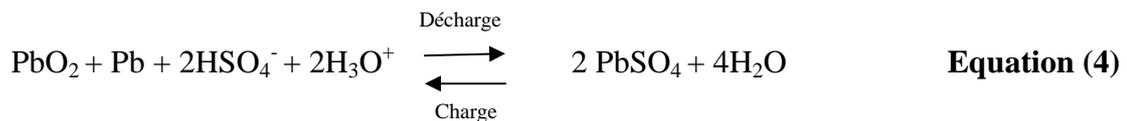


Figure I-A-3 : Illustration schématique du mécanisme de dissolution-précipitation au sein des pores de la matière active négative.

Ces deux réactions de charge et décharge peuvent se résumer en une seule réaction :



La double sulfatation qui s'écrit aussi, de façon plus rigoureuse :



L'équation bilan (3) de l'élément traduit une consommation d'acide sulfurique et une production d'eau lors de la décharge d'un élément.

I-A-8/ Les principales réactions en charge-décharge :

Bien que les phénomènes électrochimiques mis en jeu pendant la charge et la décharge soient complexes et imparfaitement connus, certaines réactions prédominent et peuvent être décrites. En plus de l'évolution des matériaux actifs (équations (1) et (2)), une autre réaction (dite secondaire) se produit en permanence au sein de l'accumulateur : l'électrolyse de l'eau. Les principales réactions en charge et en décharge aux deux électrodes sont donc :

A l'électrode positive :

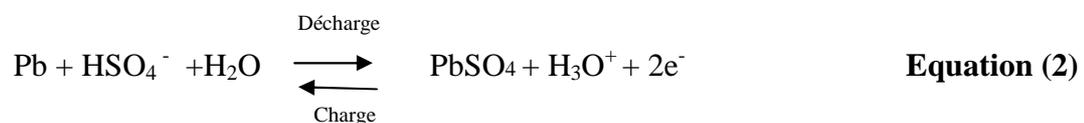


Production permanente de dihydrogène (gaz)



A l'électrode négative

Rappel de la réaction de la matière active négative :



Production permanente de dioxygène (gaz)



I-A-9/ Description qualitative des réactions en charge et décharge:

En charge, le phénomène prépondérant pour l'élément est la reconstitution d'acide sulfurique au sein des électrodes. La concentration d'acide croît rapidement à proximité de l'interface réactionnelle. Ce phénomène est amplifié, côté positif, par une consommation d'eau. Il en résulte un engorgement du matériau actif en une solution d'acide très concentrée, plus visqueuse et plus dense que l'électrolyte situé entre les électrodes. Cet acide concentré glisse le long des parois des électrodes vers le fond du bac. Les densités de l'électrolyte devenu hétérogène sont d'environ $1,15\text{g.cm}^{-3}$ pour l'électrolyte situé entre les électrodes et de $1,45\text{g.cm}^{-3}$ pour celui qui se trouve à l'intérieur des électrodes.

Après une recharge relativement profonde, une importante quantité d'acide sera reconstituée. Vers 90% de recharge, l'électrolyte est "stratifié", c'est-à-dire que la partie basse des éléments contient de l'électrolyte concentré et la partie haute de l'électrolyte dilué. Arrêter la charge à ce stade aurait des conséquences désastreuses, à savoir un fonctionnement hétérogène des électrodes.

A mesure que l'état de charge de la batterie augmente, la réaction de recharge des matériaux actifs devient plus difficile (cristaux de sulfate plus rares, donc moins accessibles) et c'est la réaction secondaire d'électrolyse de l'eau qui se substitue progressivement à la réaction de charge proprement dite. La phase de fin de charge est alors qualifiée de surcharge, signifiant que la majorité du courant fourni à la batterie ne contribue qu'à la réaction d'électrolyse de l'eau [46].

Pendant la décharge, les ions sulfates actifs sont ceux situés à proximité de l'interface réactionnelle et donc contenus dans le volume poreux de l'électrode. Ces ions sulfates se lient aux ions Pb^{2+} produits par la réaction de décharge, pour former du sulfate de plomb insoluble qui cristallise dans les pores. Tout au long de la décharge, les conditions de la réaction se dégradent sous l'effet combiné des processus suivants :

- La cristallisation du sulfate de plomb consomme des ions sulfates, faisant chuter la concentration de ce réactif dans le volume poreux des électrodes.
- Ces cristaux de sulfate, non conducteurs, font progressivement décroître, par recouvrement, la surface réactionnelle.
- Le sulfate formé occupant un volume sensiblement plus grand que le matériau initial consommé, le volume poreux occupé par l'électrolyte tend à se restreindre, chassant ainsi l'électrolyte actif du sein des électrodes.

Face à ces trois processus qui se conjuguent pour dégrader les conditions de la décharge, un processus tente de rétablir la situation, ou plus exactement d'atténuer la dégradation : il s'agit de la diffusion, vers l'intérieur des électrodes, des ions sulfates contenus dans l'électrolyte entourant ces électrodes. Cette diffusion est lente, et plusieurs heures sont nécessaires pour en obtenir une efficacité maximum.

I-A-10/ Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb:

Le processus technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb comporte plusieurs étapes. Celles-ci sont illustrées sur la **figure (I-A-4)**.

a/ Préparation de la grille : La grille est l'élément de base de la batterie, elle joue le rôle de support pour la masse active et assure la conduction électrique. Pour sa préparation, on utilise généralement un alliage plomb-antimoine (Pb-Sb) ou plomb-calcium (Pb-Ca). L'alliage Pb-Sb (3-5 % en Sb) a fait l'objet de plusieurs travaux [47,48]. Le but de ces études est d'améliorer les propriétés électriques et surtout mécaniques des grilles. L'inconvénient majeur des batteries utilisant ce type d'alliage est leur autodécharge essentiellement due à la faible surtension d'hydrogène sur l'antimoine. L'une des solutions préconisées est l'ajout de sélénium ou le remplacement total de l'antimoine par le calcium. La préparation d'un tel alliage nécessite des conditions opératoires sous atmosphère contrôlée. Pour des raisons économiques et techniques, les grilles à base d'antimoine sont les plus utilisées dans l'industrie des accumulateurs au plomb.

b/ Préparation de l'oxyde: L'oxyde de plomb est obtenu par deux méthodes, soit par pulvérisation du plomb fondu, ou par la méthode dite «Ball-milling» qui consiste en une friction à l'air des billes de plomb métallique qui s'oxyde en PbO. On obtient généralement un mélange de 75 % d'oxyde et 25 % de plomb métallique, cette réaction est exothermique ce qui nécessite donc un refroidissement pour maintenir la température à 110°C.

c/ Préparation de la pâte : La pâte est préparée en mélangeant d'abord l'oxyde à l'eau déminéralisée. Une solution d'acide sulfurique de densité $1,40 \text{ g/cm}^3$ est ensuite ajoutée progressivement au cours de la réaction.

Au cours du mélange, plusieurs réactions ont lieu donnant naissance à l'apparition de différentes phases telles que Pb, PbO, PbSO₄, PbO.PbSO₄, 3PbO. PbSO₄.H₂O [48,49].

Les différents auteurs ayant traité ce sujet ont montré que la composition finale de la pâte dépend de la qualité de l'oxyde, de la densité de l'acide sulfurique, du temps de mélange, et de la température.

d/ Mûrissage des plaques : Après l'opération d'emballage, les plaques subissent un mûrissage. Cette étape consiste à laisser les plaques dans une atmosphère humide pendant 24h suivie d'un séchage pendant une autre période de 24h.

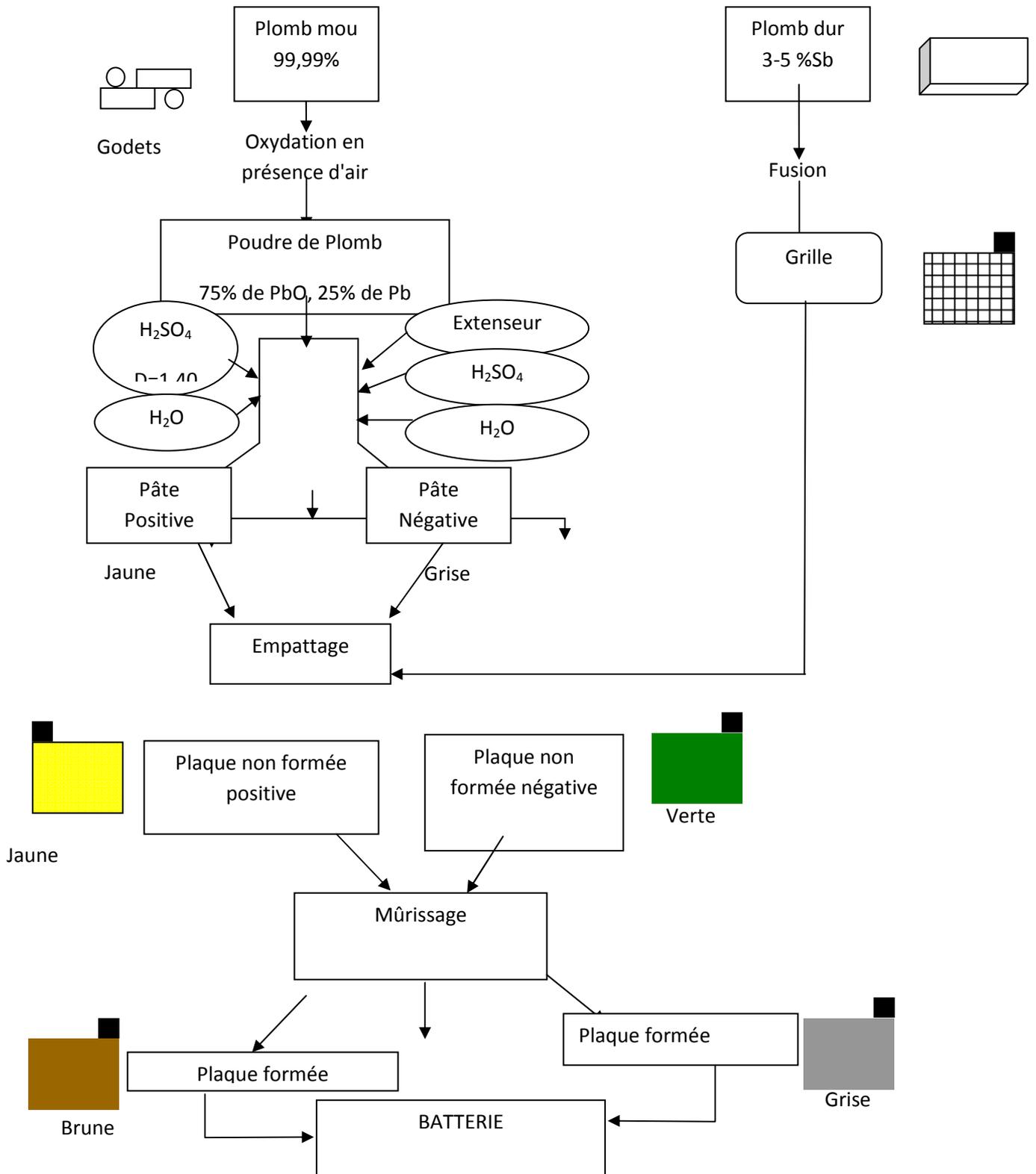
Le rôle de cette opération est d'oxyder le reste de Pb en PbO, rendre la masse plus consistante, oxyder la surface de la grille qui se recouvre d'une fine pellicule d'oxyde, réduire la teneur en plomb métallique et augmenter la porosité pour faciliter la diffusion de l'acide dans la plaque. La qualité et la quantité des sulfates présents dans la pâte dépendent du mode de curing. Certains auteurs [37], [50] ont montré qu'à une température de curing supérieure à 70 °C et en présence d'humidité, le sulfate tétrabasique prédomine.

En utilisant trois types de curing différents ; Sahari et Zerroual [51], ont montré que la porosité et la capacité de décharge de la plaque positive dépendent beaucoup du mode de curing utilisé.

e/ Formation des plaques : Après mûrissage, les plaques sont formées dans l'acide sulfurique de densité 1,05 avec un programme propre à chaque type de plaque.

Une fois formées, les plaques sont lavées à grande eau déminéralisée, puis séchées. Notons que les plaques négatives sont séchées sous vide pour éviter toute oxydation du plomb. L'ensemble est monté dans un bac en polypropylène et constitue l'accumulateur au plomb. La durée de vie de l'accumulateur au plomb est essentiellement liée à la qualité de la plaque positive dont la capacité électrique diminue graduellement au cours des cycles charge-décharge. Cette diminution de la capacité est en général due aux phénomènes suivants [52]:

- Désintégration de la masse de PbO₂ résultant de la corrosion de la grille.
- Diminution de la surface active due au changement morphologique au cours du cycle charge-décharge et isolation électrique de certaines parties de la masse par détérioration de la grille, et formation d'une couche passivante de PbSO₄ non conductrice.



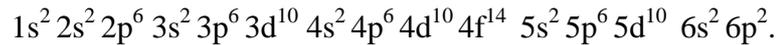
I-A-4 : Schéma représentatif des différentes étapes de fabrication d'une batterie.

Chapitre I

Partie B : Le plomb et ses oxydes

I-B-1/ Le plomb et ses oxydes :

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82^{ème} case. Sa configuration électronique est la suivante :



Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2 et +4. La valence +1 quelquefois signalée (sous oxyde Pb_2O et ses dérivés, halogénures) n'a jamais été confirmée. Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont : PbO , Pb_3O_4 et PbO_2 . De nombreux auteurs ont signalé d'autres oxydes dans lesquels le degré d'oxydation se trouve compris entre +4 (PbO_2) et +8/3 (Pb_3O_4). Ces oxydes sont appelés les oxydes intermédiaires ou les métaplombates non stœchiométriques.

I-B-2/ Thermodynamique du système électrochimique $Pb/H_2O/H_2SO_4$:

A partir du diagramme E/pH, on peut déterminer des réactions chimiques, électrochimiques homogènes et hétérogènes, ayant lieu sur les électrodes de l'accumulateur au plomb, ainsi que les domaines de stabilité des différents systèmes d'électrodes.

Le diagramme pour l'équilibre $Pb/H_2O/H_2SO_4$ est élaboré par Ruetschi et Angstadt [53], Barnes et Matheson [54] et J. Amstrong *et coll* [55] à la base du diagramme du système Pb/H_2O de Pourbaix comme le montre la **figure I-B-1**.

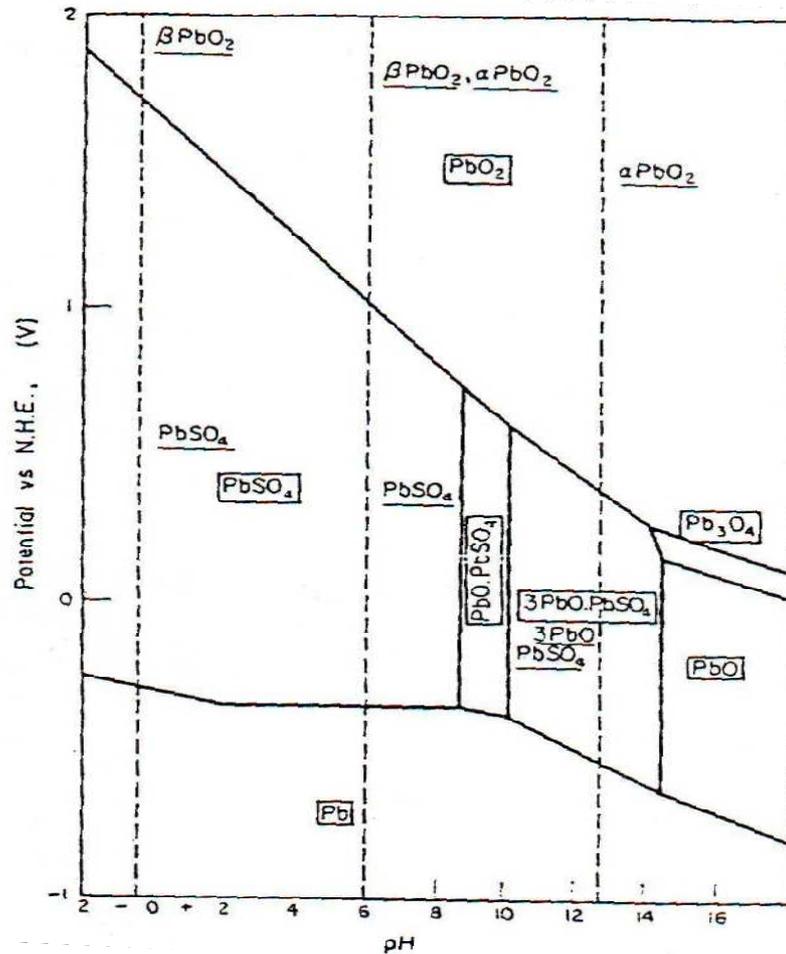


Figure I-B-1 : Diagramme de Pourbaix potentiel-pH du système $\text{Pb-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$.

I-B-3/ Equilibres durant la polarisation du Plomb dans l'acide sulfurique :

Un intérêt a été porté pour les deux systèmes d'électrodes Pb/PbSO_4 et $\text{Pb/PbO}_2/\text{PbSO}_4$, qui définissent le caractère du Plomb immergé dans une solution d'acide sulfurique.

Le moyen le plus utile pour l'investigation sur ces systèmes d'électrodes a prouvé d'être l'application de la polarisation potentiostatique suivie des analyses par RX du dépôt anodique. Cette investigation d'approche a découvert de nouveaux phénomènes qui ont lieu dans le système $\text{Pb/H}_2\text{O/H}_2\text{SO}_4$.

Lander [56,57] et Burbank [58-60] ont établi que du tétra- PbO_2 est formé dans la couche de corrosion durant la polarisation du Pb ; ce qui est en contradiction avec ce qui sort du diagramme E/pH figure I-B-1. De plus Ruetschi et Cahan [61,62] ont identifié la présence de $\alpha\text{-PbO}_2$ dans la couche anodique malgré qu'elle soit formée préférentiellement dans des solutions alcalines.

Pavlov et ses collaborateurs [63-65], en combinant des techniques d'analyse chimique de routine et de diffraction des rayons X ont déterminé la composition de la couche anodique à différents potentiels entre les régions Pb/PbSO₄ et PbO₂/PbSO₄.

Il a été conclu à partir de ces résultats que l'intervalle de potentiel peut être divisé en trois domaines à savoir :

- L'équilibre Pb/PbSO₄. Il s'étend de -0,97 V jusqu'à -0,40V, un intervalle qui détermine le « *potentiel de la région de PbSO₄* ».
- L'équilibre Pb/PbO/PbSO₄. Il apparaît entre -0,40 V et +0,95V, est connu sous le nom de « *potentiel de la région de PbO* ».
- L'équilibre Pb/PbO₂. Celui-ci a lieu vers 0,95V, il est nommé « *potentiel de la région de bioxyde de plomb* ».

Chacun de ces systèmes électrochimiques exerce ses propres propriétés déterminées par les phases participantes dans le système d'électrode. La formation du système Pb/PbO/PbSO₄ a lieu soit durant la polarisation potentiostatique, soit durant la polarisation galvanostatique, mais l'étendue relative des couches de PbO et PbSO₄ dépend du mode de polarisation. L'existence de trois régions de potentiels a été démontrée par Pavlov *et coll.* [66].

Le système d'électrode Pb/PbO/PbSO₄ est formé entre les électrodes PbO/PbSO₄ et PbO₂/PbSO₄. Une inspection du diagramme E/pH montre que cette électrode n'a pas de région de stabilité. Dans des solutions acides, les électrodes Pb/PbSO₄ et PbSO₄/PbO₂ sont thermodynamiquement stables. La formation de l'équilibre Pb/PbO/PbSO₄ est donc due à la structure spécifique du dépôt anodique, qui empêche la migration des ions sulfates à la surface métallique. Ce processus d'alcalinisation joue un rôle très important durant les phénomènes de décharge des électrodes Pb/PbSO₄ et PbO₂/PbSO₄ des accumulateurs au plomb.

I-B-4/ L'équilibre Pb/PbO/PbSO₄ :

a/ Mécanisme de croissance de PbO :

Le couple Pb/PbO/PbSO₄ est formé lorsqu'une électrode en plomb est immergée dans H₂SO₄ et polarisée dans l'intervalle de potentiel allant de -0,40 à + 0,95 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄. Pavlov et Iordanov [65] ont étudié la relation entre l'épaisseur des couches de PbO et PbSO₄ et la quantité d'électricité passée à travers le système. Il a été établi, qu'une couche de PbSO₄ était initialement formée, et plus le

potentiel est positif, plus la période avant le commencement de la formation d'oxyde et les sulfates de plomb basiques PbO.PbSO_4 est courte. Ces observations confirment qu'un PbO alpha est localisé sous la couche de PbSO_4 et que la membrane de PbSO_4 isole PbO du contact avec l'acide sulfurique de la solution.

Après l'apparition de PbO , sa croissance devient le processus prédominant dans la couche anodique. La quantité de PbO.PbSO_4 n'est pas fortement changée, et son effet sur le processus de déposition anodique peut par conséquent être négligé.

Par analyse aux rayons-X en mesurant le rapport des phases dans la couche comme fonction de la quantité d'électricité passée, il a été montré qu'en général, l'épaisseur de la couche de PbO alpha augmente régulièrement. Cette observation indique que la conductivité ionique est assurée par les ions O^{2-} et non par les ions Pb^{2+} .

Le mouvement des ions O^{2-} à travers la couche dense de PbO est possible due à la similarité des rayons ioniques de O^{2-} et Pb^{2+} ($1,32\text{\AA}$), pourtant la masse de l'ion Pb^{2+} est environ 12 fois plus grande que celle de l'ion O^{2-} . Cette différence entre les dimensions et les masses des différents ions augmente la mobilité des ions O^{2-} et diminue celle de Pb^{2+} dans le réseau cristallin de PbO .

Le mouvement des ions O^{2-} à travers le réseau de PbO peut procéder soit par mécanisme de lacunes, soit par mouvement interstitiel. Thompson et Strong [67] ont établi que l'énergie d'activation de l'oxydation thermique de Pb est approximativement 1,0 eV. Cette valeur indique que le mouvement des ions O^{2-} à travers l'oxyde est par mécanisme de lacunes.

Pavlov et Ruevski [68] ont mesuré la relation entre la température et le courant traversant le système Pb/PbO/PbSO_4 pendant la polarisation potentiostatique et ont constaté que l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,5 eV. Cette valeur est extrêmement basse, donc Pavlov [64] a proposé que le transport des ions O^{2-} dans la couche de PbO formée par oxydation électrochimique procède aussi via le mécanisme des lacunes. Le Pb est oxydé en Pb^{2+} et durant ce processus des lacunes O_i^{2+} d'oxygène sont formées. Elles meurent vers la membrane à travers la couche de PbO sous l'effet du champ électrique.

Sur la membrane, les lacunes d'oxygène réagissent avec H_2O , formant ainsi PbO et des ions H^+ . Les ions H^+ migrent vers la solution de manière à maintenir l'électroneutralité de la membrane.

Puisque le volume molaire du PbO est plus grand que celui de Pb , des tensions mécaniques sont initiées à l'interface avec le PbSO_4 . Sous l'influence de ces tensions

quelques cristaux de PbSO_4 sont déplacés, les pores entre eux sont élargis et H_2SO_4 pénètre dans la couche de PbSO_4 . Lorsque l'acide sera en contact avec la surface de PbO , la dissolution d'oxyde commence et PbSO_4 est déposé. Les cristaux de PbSO_4 développés réduisent la section des pores et la solution devient alcaline. De cette manière, les cristaux de PbSO_4 augmentent en faveur de la dissolution partielle de la couche de PbO [65].

I-B-5/ Les oxydes intermédiaires de Pb :

a/ Stœchiométrie :

Anderson et Sterns [69] ont suivi les phases intermédiaires formées durant l'oxydation du PbO avec l'oxygène à 310 °C ainsi que la désintégration de PbO_2 entre 300 et 330 °C. Les oxydes intermédiaires sont présentés sur la **figure I-B-2**.

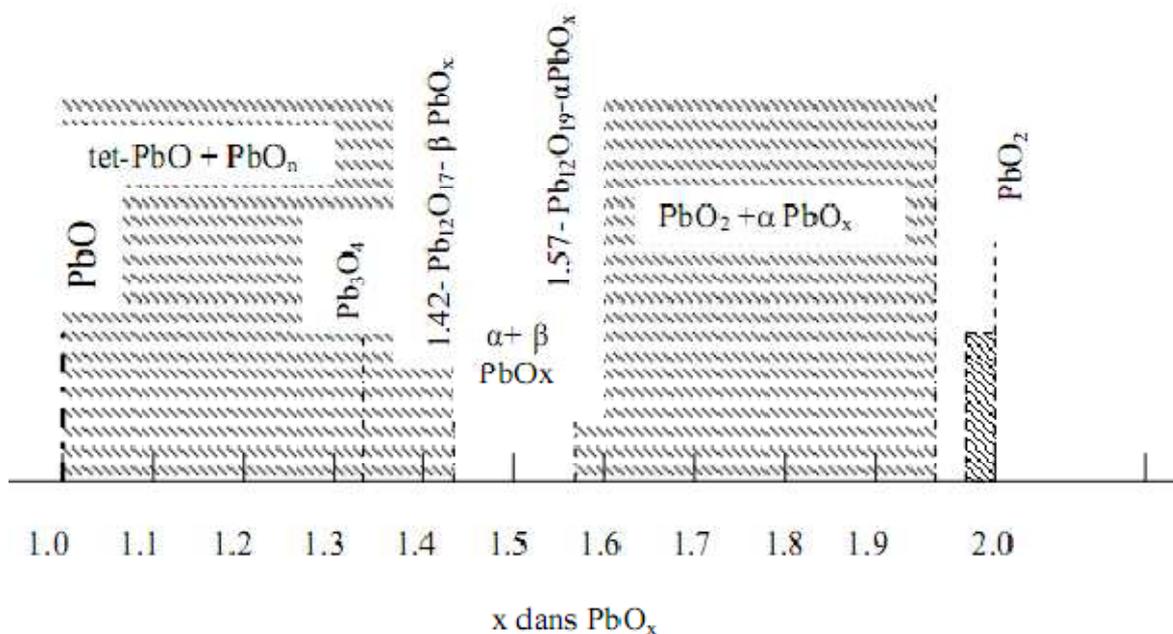


Figure I-B-2 : Schéma de diagramme des oxydes intermédiaires dans le domaine PbO-PbO₂

Dans la région $x = 1,57$ à $1,98$, un système biphasé $\text{PbO}_2 + \alpha\text{-PbO}_x$ est formé. Il a été suggéré que la maille élémentaire de $\alpha\text{-PbO}_x$ est monoclinique avec une formule à l'état idéal similaire à $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{PbO}_{1,583}$) qui contient une certaine concentration des lacunes d'oxygène.

La formation de l'oxyde pseudo-cubique PbO_n à partir de PbO est un processus intéressant. La **figure I-B-4** donne la relation entre la structure des mailles élémentaires de α - PbO et PbO_n .

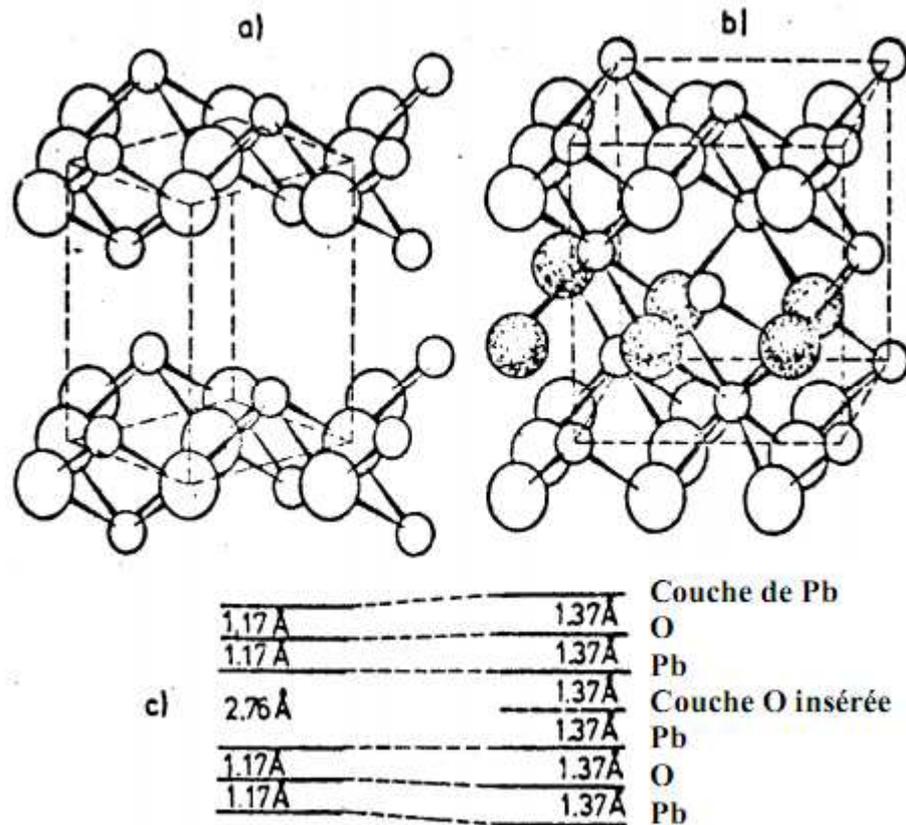


Figure I-B-3 : Relation entre la structure et la maille élémentaire de α - PbO et les oxydes pseudo cubiques. (a) Structure de α - PbO ; (b) Structure de l'oxyde pseudo cubique, montrant des couches d'oxygène intercalées et un changement de la coordination autour de Pb et O ; (c) Séquence et les changements dimensionnels principaux [69].

Le α - PbO possède une structure sous forme de couches (**figure I-B-3 a**). Les mailles élémentaires contiennent des couches de plomb et d'oxygène ainsi que des couches vides. Dans le cas de PbO_n **figure I-B-3 b**, ces couches sont partiellement remplies par O_2 . Dans ce cas, la coordination autour des ions Pb et O est faiblement changée. Le réarrangement structural de α - PbO en PbO_n est montré sur la **figure I-B-3 c**.

b/ Conductivité électrique :

Lappe [70] a préparé des oxydes de plomb avec différentes teneurs d'oxygène par arc électrique dans des atmosphères contenant différentes proportions oxygène-Argon. D'après ces résultats, le bioxyde PbO_2 possède une conductivité électrique égale à $10^2 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Lorsque le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux diminue au dessous de 25%, des oxydes avec une faible valence se forment et la conductivité diminue atteignant $10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans le cas de $\alpha\text{-PbO}$. Puisque les oxydes de plomb sont semi-conducteurs, leur conductivité dépend des défauts dans leurs réseaux cristallins.

I-B-6/ Système de l'électrode $\text{Pb/PbO}_2/\text{PbSO}_4$:**a/ Propriétés physico-chimiques de PbO_2 :**

Kameyama et Fukumoto [71] ont trouvé qu'en plus de $\beta\text{-PbO}_2$, il existe une variété cristalline appelée $\alpha\text{-PbO}_2$. Zaslavskii et ses collaborateurs [72] ont déterminé la maille élémentaire de $\alpha\text{-PbO}_2$ formée par déposition anodique à partir des solutions alcalines. Bode et Voss [73] ont établi la présence de $\alpha\text{-PbO}_2$ dans la masse active des plaques positives des accumulateurs au plomb, tandis que Ruetschi et Cahan [61] ont aussi observé cette modification dans la couche de corrosion formée par oxydation anodique du plomb dans l'acide sulfurique. Bagshaw et ses collaborateurs [74] ont développé des méthodes de préparation des deux variétés à l'état pur. Les diverses méthodes de préparation de ces deux variétés sont données dans l'article de Carr et Hampson [75]. La maille élémentaire de $\beta\text{-PbO}_2$ est déterminée par Tolkachev [76] et Leciejewicz et Padlo [77] en utilisant les rayons X, et par D'Antonio et Santoro [78] par analyses neutroniques. La **figure I-B-4** montre les structures respectivement pour $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$.

La variété $\alpha\text{-PbO}_2$ se cristallise en un système orthorhombique avec une structure similaire à celle du Colombite avec des axes :

$$a = 4,938 \text{ \AA}; b = 5,939 \text{ \AA}; c = 5,486 \text{ \AA}$$

Les ions de Pb sont fixés dans les centres de l'octaèdre et chacun d'eux est entouré par six ions oxygène à une distance de $2,16 \text{ \AA}$.

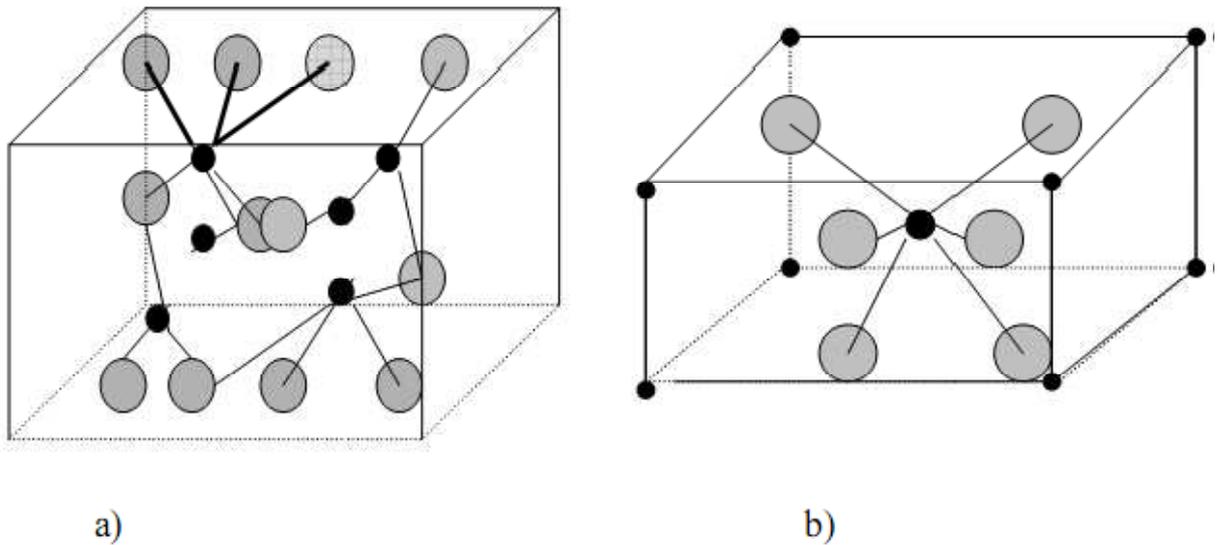


Figure I-B-4: mailles unitaires de a) α - PbO_2 et b) β - PbO_2

Les cristaux de β - PbO_2 ont une maille élémentaire tétragonale de type rutile avec comme paramètres:

$$a = 4,945 \text{ \AA} ; b = 3,378 \text{ \AA}$$

Pauling et Sturdivant [79] et Mindt [80] ont montré qu'il existe une relation étroite entre les deux réseaux cristallins. La différence est dans le mode dont les octaèdres des deux variétés sont attachés l'un à l'autre.

Dans le cas de β - PbO_2 , les octaèdres voisins se touchent par les cotés opposés, qui donne une formation des chaînes d'octaèdres linéaires. Chaque chaîne est connectée à la suivante par des angles communs. Dans le cas de α - PbO_2 , les octaèdres voisins se touchent de manière à obtenir des chaînes en zigzag. Les deux variétés ont approximativement des distances Pb-O égales. A partir de cette comparaison, il semble que la différence dans la structure cristalline est due essentiellement aux arrangements des octaèdres dans les chaînes. Dans les cas de β - PbO_2 tétragonale, des couches d'oxygène bien définies sont observées qui résultent évidemment du mouvement des ions oxygène dans ce réseau cristallin qui est plus grand que celui de α - PbO_2 . La **figure I-B-5** montre les entassements respectifs.

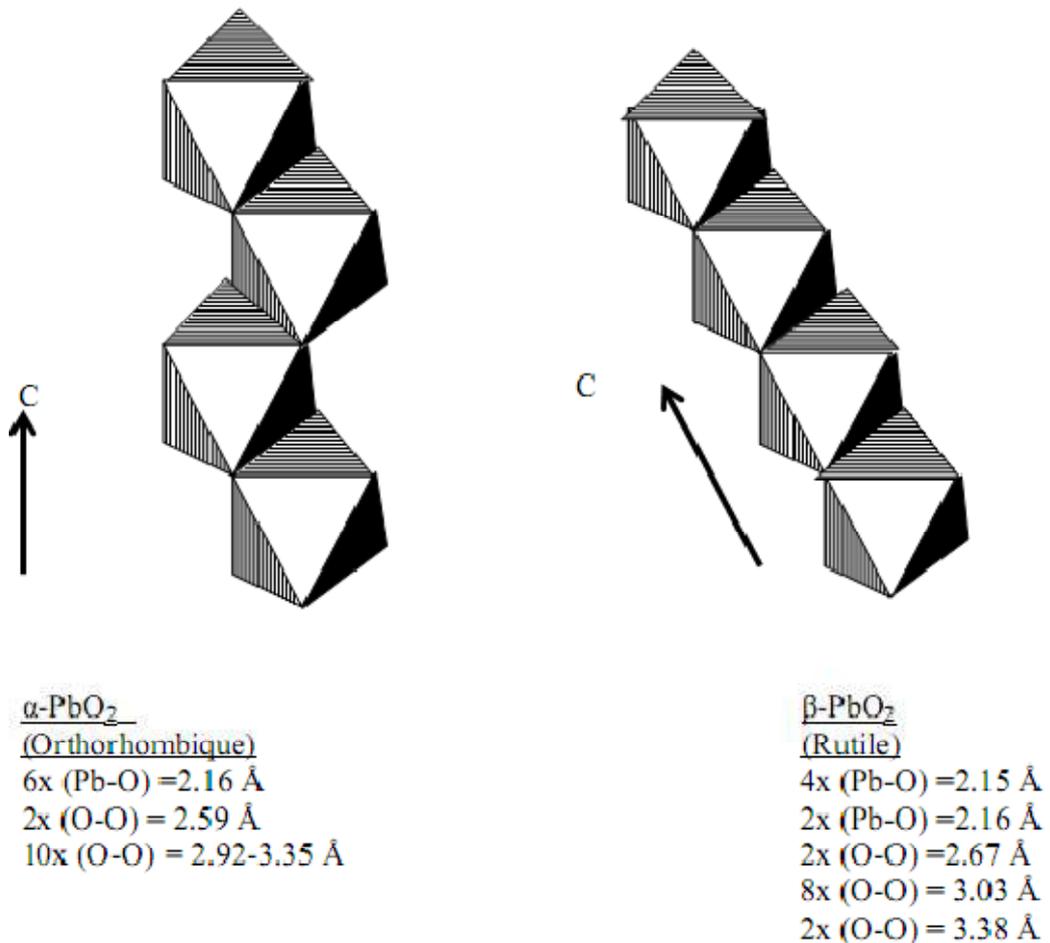


Figure I-B-5 : Entassement des octaèdres dans α et β -PbO₂.

Malgré que le bioxyde de plomb soit indiqué comme PbO₂, toutes les études ont prouvé qu'il est un composé non stœchiométrique. Les résultats diffèrent sur la valeur du coefficient stœchiométrique $x = O/Pb$. A part deux exceptions Burbank [60], Bone et Fleischmann [81], tous les chercheurs qui ont étudié le PbO₂, confirment que le coefficient stœchiométrique de cet oxyde est inférieur à 2,00.

Bustrom [82] détermine la stœchiométrie de l'oxyde comme PbO_{1,95}. Katz [83] prétend que l'intervalle dans lequel le coefficient stœchiométrique x peut varier sans apparition d'une nouvelle phase est : $1,875 \leq x \leq 1,99$. Lorsque x atteint des valeurs plus basses que la limite inférieure, une phase pseudo cubique avec une composition PbO_{1,57} commence à se former. Duisman et Giaque [84] ont déterminé la stœchiométrie de β -PbO₂ naturel comme PbO_{1,84}. Rao et Udupe [85] ont établi la composition du produit commercial

comme $\text{PbO}_{1,85-1,86}$ et la composition du bioxyde de la masse active de l'accumulateur au plomb comme $\text{PbO}_{1,85-1,88}$. Anderson et Sterns [69] confirment que H_2O dans PbO_2 est fortement attachée, ce qui leur permet de supposer qu'elle est liée dans son réseau cristallin. Pour que le rapport $\text{Pb}/\text{O}=1,2$, ne soit pas atteint, les auteurs supposent qu'une partie des ions Pb^{4+} et O^{2-} est remplacée par des ions Pb^{2+} et OH^- , dans ce cas, PbO_2 possède la formule suivante: $\text{PbO}_{1,967}(\text{OH}^-)_{0,034} \cdot 0,01\text{H}_2\text{O}$.

Bagshaw, Clare et Halliwell [74] ont trouvé que $\alpha\text{-PbO}_2$ possède des valeurs du coefficient stœchiométrique plus faibles que celles de $\beta\text{-PbO}_2$. Il est clair que la structure cristalline influe sur le coefficient stœchiométrique.

En présence d'une insuffisance d'oxygène, le réseau cristallin de PbO_2 doit conserver son électroneutralité, cela peut être atteint par une quantité équivalente d'électrons libres ou d'ions OH^- .

Pavlov [64] a proposé un schéma pour ces défauts similaires et suppose que le rapport entre les différents défauts influe sur les caractéristiques électriques et électrochimiques du PbO_2 .

Conductivité électrique :

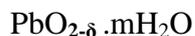
Thomas [86], Pamfilov [87], Lappe [70] et Mindt [88] ont rapporté que le PbO_2 possède une conductibilité électrique qui lui permet d'avoir des caractéristiques électriques similaires à celles des métaux. D'après Lappe [70], PbO_2 est un semi-conducteur type « n » avec une bande interdite de 1,5 eV et une densité des transporteurs de charge égale à $5 \cdot 10^{19} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

Mindt [80] a étudié les relations entre la conductibilité spécifique, la mobilité et la concentration des transporteurs de charges et l'épaisseur de la couche de corrosion. Les résultats obtenus montrent que la concentration des porteurs de charges pour $\alpha\text{-PbO}_2$ est plus grande que celle pour $\beta\text{-PbO}_2$. La mobilité des charges de $\beta\text{-PbO}_2$ est de 1,5 ordre de grandeur plus grande que celle de $\alpha\text{-PbO}_2$. Il découle que la conductibilité spécifique de $\alpha\text{-PbO}_2$ possède un ordre de grandeur plus grand que celui de $\beta\text{-PbO}_2$. Il a été établi que des mélanges de α et $\beta\text{-PbO}_2$ ont une conductibilité spécifique un peu plus grande que celle de $\beta\text{-PbO}_2$ pur.

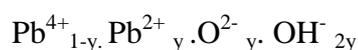
Il a déterminé la largeur de la bande interdite de 1,45 eV pour $\alpha\text{-PbO}_2$ et 1,40 eV pour $\beta\text{-PbO}_2$. Ces résultats sont plus proches de ceux obtenus par Lappe [70] 1,5 eV et Shapiro [89] 1,85 eV. Mais dans la littérature, il existe de plus grandes valeurs pour la largeur de la bande interdite.

I-B-7/ Rôle de l'eau dans le mécanisme de réduction de PbO₂ en milieu sulfurique :

La réactivité électrochimique de PbO₂ est liée directement à l'existence d'espèces protonées dans le réseau cristallin. Cette caractéristique a amenée plusieurs auteurs à proposer divers formalismes pour ce composé. Dans un premier temps J. P. Pohl et coll [90,91] ont écrit le composé sous la forme :



Où δ désigne la déficience en oxygène, et m désigne le nombre de molécules d'eau. Récemment Rüetshi *et coll.*[92,93] ont proposé un schéma détaillé de la structure cristallographique de PbO₂ et sur la base de ce modèle ils attribuent au PbO₂ la formule suivante :



Ils désignent par y , la fraction d'ion Pb⁴⁺ substitués par les ions Pb²⁺. Dans leurs études, Boher *et coll.* [94] ont montré que l'eau influe d'une manière importante sur la capacité de décharge de l'électrode. Etant donné que cette eau est répartie en eau de surface et en eau de structure, chacune joue son rôle.

L'équipe de Pavlov [95] a proposé le mécanisme de réduction électrochimique à deux électrons de PbO₂ en milieu sulfurique donnant l'hydroxyde de plomb qui réagit chimiquement avec les sulfates pour former le sulfate de plomb selon les réactions suivantes :



Pour bien illustrer le rôle des OH⁻ dans le mécanisme de réduction, Fitas *et coll.* [96] ont proposé d'effectuer des études en milieu sulfurique avec des échantillons n'ayant subi aucun traitement et des échantillons traités thermiquement à 140 et 230°C. Ces températures ont été choisies sur la base du spectre d'analyse thermique différentielle. La première valeur de température correspond au départ de l'eau de surface alors que la seconde correspond au départ de l'eau de structure (type I et II). Pour cela ils ont effectué l'étude en deux parties, la première est faite en électrode séparée, c'est-à-dire avec trois électrodes, la seconde en batterie complète afin de simuler l'accumulateur au plomb.

Les courbes de décharge de α et β -PbO₂ présentent un palier de réduction situé à un potentiel de 1,03V/Hg/Hg₂SO₄ caractéristique de la réaction de réduction de PbO₂ en PbSO₄ suivi d'une chute brusque de potentiel. Le traitement thermique de PbO₂ provoque une diminution de la conductivité totale au cours des décharges des différentes électrodes, ceci se traduit par une chute ohmique qui augmente avec la densité de courant de décharge et déplace le palier vers des potentiels plus bas. En plus et à forte densité de courant, ce palier caractéristique tend à disparaître au fur et à mesure que la densité de courant de décharge augmente. Ceci montre bien que la présence du palier est liée à l'existence de l'eau de structure. L'examen des courbes de variations de capacité de décharge en fonction des différentes valeurs de densité de courant déduites à partir des courbes de décharge montre que la diminution de la capacité devient de plus en plus importante lorsque la température de traitement passe de 140 à 230°C. Les résultats montrent de petites pertes de capacité de α et β -PbO₂ associées au départ de l'eau physisorbée, par contre, le départ des groupements hydroxyles semble affecter considérablement les capacités des deux oxydes α et β -PbO₂. Lors de la réduction, l'eau de surface intervient à l'interface électrolyte-électrode et sert de véhicule au proton provenant de l'électrolyte, par contre l'eau de structure intervient lors de la réduction au cœur du matériau autrement dit en profondeur.

La répartition de l'eau dans la matrice PbO₂ joue un rôle déterminant dans la cinétique de réduction de l'oxyde en milieu sulfurique, l'étude en électrodes séparées ou en batterie a montré que le départ de l'eau à 140 ou 230°C a une influence directe sur la capacité de décharge. La diminution de la capacité est importante pour les échantillons traités à 230°C alors qu'elle est plus ou moins significative pour les échantillons traités à 140°C, l'estimation des valeurs de D_{H^+} par la méthode voltampérométrique confirme cette hypothèse. Le traitement des électrodes à 230°C provoque le départ des OH⁻ (eau de structure) qui inhibe complètement la diffusion de H⁺ dans PbO₂ et de ce fait l'activité électrochimique de PbO₂ semble être liée à la présence de ces espèces protonées au sein de l'oxyde.

Ils ont proposé un mécanisme de réduction selon deux réactions électrochimiques chacune d'elles met en jeu un électron et ont élaboré le schéma suivant de la **figure I-B-6** qui illustre le rôle de chaque type d'eau.

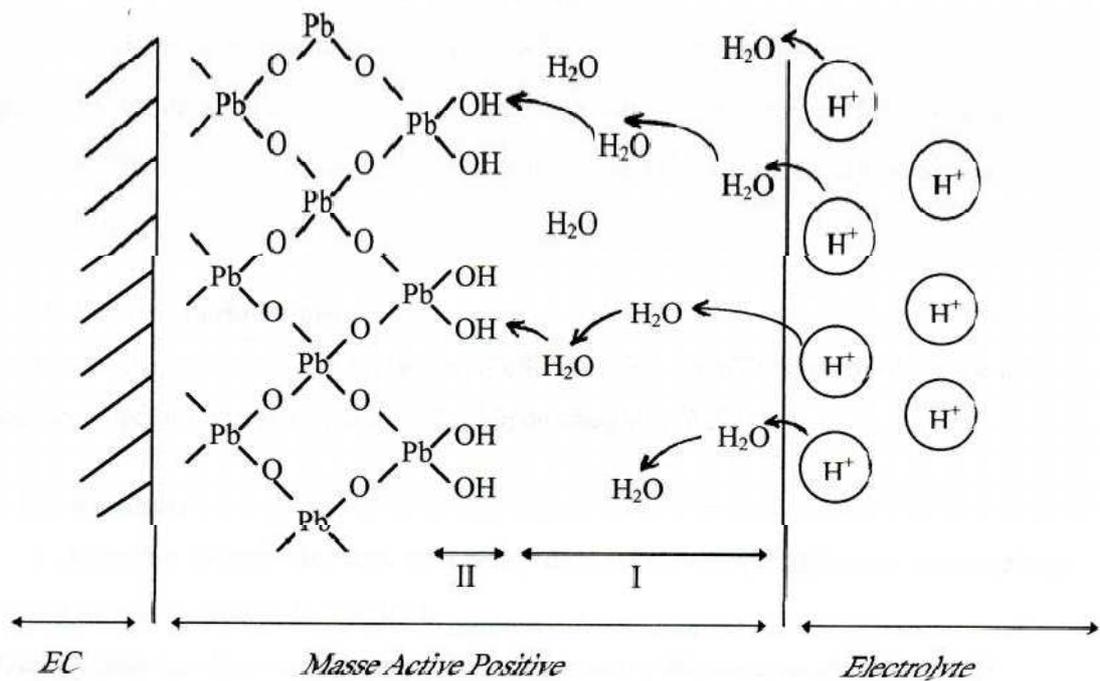


Figure I-B-6 : Schéma représentatif du rôle de chaque type d'eau dans la masse active positive

I-B-8/ Effet du dopage sur la réactivité de β -PbO₂ :

Plusieurs recherches sur les accumulateurs au plomb se poursuivent depuis bien longtemps dans le but d'améliorer ses performances, pour ce faire plusieurs éléments ont été alliés au plomb et parmi ses éléments, l'antimoine. Ce dernier joue un rôle important dans l'amélioration de la durée de vie des plaques positives. Cependant, son action demeure encore non expliquée.

A.C.Simon *et Coll.*[97], ont montré que l'antimoine favorise l'adhérence de la matière active. Pour d'autres [98,99] sa présence conduit à la formation d'une texture solide bien définie et donc une capacité stable.

A.Ejjenne *et Coll.*[100] ont montré que l'antimoine peut accroître la réactivité électrochimique des variétés α et β -PbO₂ de 30 %. Ce rôle peut être expliqué par l'introduction des groupements OH⁻ ou des molécules H₂O dans le réseau de α et β -PbO₂. Ces résultats sont confirmés par de nombreux auteurs [101,102].

F. Caldara *et Coll.* [103] ont observé que l'antimoine incorporé dans le réseau de PbO_2 , augmente le rapport O/Pb pour $\alpha\text{-PbO}_2$ lorsque la concentration en ions Sb^{3+} augmente, alors que pour $\beta\text{-PbO}_2$ ce rapport reste constant, en plus la structure de PbO_2 devient plus régulière, ces mêmes auteurs ont étudié l'influence du même cation sur l'électrocristallisation et sur le comportement des deux variétés α et $\beta\text{-PbO}_2$ par la diffraction aux rayons-X, l'analyse chimique et la microscopie électronique à balayage, ils ont constaté que l'Antimoine modifie la structure cristallographique de $\alpha\text{-PbO}_2$ et que sa présence à 0,2 % change le rapport O/Pb ce rapport est de l'ordre de 1,33 pour la forme orthorhombique et de 1,65 pour la forme quadratique.

Penazzi *et coll.* [104], ont montré aussi que l'existence des ions Sb ou Se modifie la structure cristalline de PbO_2 .

T. Laitinen *et Coll.* [105] trouvent que Pb allié à 12% de Sb influe sur l'oxydation du Pb, sur la réduction de PbO_2 , en augmentant sa passivation et les ions Sb^{3+} ajoutés dans l'électrolyte influent de la même manière.

B. Monahov et D. Pavlov [106] basent leur discussion sur les résultats obtenus ultérieurement et montrent que la présence de l'antimoine à faible concentration (2 à 6%) allié avec le Pb contribue à la formation d'une couche anodique plus mince que celle formée sur le plomb pur. Entre 12 et 20%, cette couche est plus épaisse et présente moins de fissures et donc une capacité meilleure, en plus l'ion Sb^{3+} incorporé dans le réseau cristallin de PbO_2 augmente l'hydratation de la couche anodique et conduit à la formation d'oxydes à base de plomb et d'antimoine.

D'autres éléments autres que l'antimoine ont été étudiés, On note les investigations sur l'influence de l'étain [107,108] qui révèlent que la présence de l'étain dans la couche anodique formée lors de la polarisation anodique du Pb, réduit la passivation et augmente la conductivité de PbO_2 . D.Pavlov *et coll* [109] pensent que les ions Sn^{2+} incorporés dans le réseau de PbO_2 change les vitesses des réactions d'oxydation du Pb et augmente la conductivité électronique de $\alpha\text{-PbO}_2$.

E.Voss *et Coll.* [110] ont constaté que la perte de la capacité produite dans les accumulateurs au plomb peut être récupérée par l'ajout de SnSO_4 à faible quantité dans l'électrolyte. D'autres auteurs [111,112] trouvent que l'étain sous forme SnO_2 inhibe la corrosion des grilles de Plomb.

B.K. Mahato *et Coll.* [21] ont étudié l'influence des traces de tellure, d'antimoine, d'arsenic, de Cobalt et de nickel sur les électrodes de Pb et de PbO₂. Ils ont adapté la technique de balayage linéaire de potentiel pour caractériser les réactions électrochimiques qui se produisent à la surface de ces électrodes. Leurs résultats étaient favorables à l'effet négatif de l'arsenic, l'antimoine et le tellure sur le plomb et le cobalt et le nickel sur PbO₂.

A. Delmastro et M.Maja [113] et en fonction des résultats ultérieurs ont choisi en plus de l'arsenic, l'antimoine, le cobalt, et le nickel, d'autres éléments tels que l'argent, le germanium, le manganèse le zinc et l'étain, dans le but de voir leur effet sur le Pb. La méthode analytique employée leur a permis la détermination des rapports O/Pb pour α et β -PbO₂, qui sont respectivement égales à 1,87 et 1,93, lorsque α -PbO₂ est dopé. Ce rapport augmente plus particulièrement avec l'étain et l'arsenic. Dans le cas de β -PbO₂, ce rapport demeure constant.

Les mesures de capacité de PbO₂ lors du cyclage [114] montrent que la capacité de PbO₂ en absence de Sb augmente puis diminue après un certain nombre de cycles alors que la capacité en présence de Sb ne cesse d'augmenter. Aussi les alliages antimoniaux possèdent une grande résistance à la passivation par PbSO₄.

D Pavlov *et Coll.* [115] ont étudié les réactions d'échange entre les ions de l'électrolyte et les particules de PbO₂ et par la suite l'électroneutralité change dans le cas des cations, leur charge est compensée par les ions H⁺ et dans le cas des anions, elle est compensée par les ions OH⁻.

D Pavlov *et Coll.* [27] ont montré que l'Antimoine ajouté sous forme de Sb₂O₃ ou Sb₂O₅ à la masse active positive améliore la capacité de la poudre de l'électrode tubulaire, du fait que cet oxyde accélère la formation de la masse active non formée et réduit la taille des particules de cette dernière, il améliore la conductivité électronique de la zone gel, cet effet dépend de la valence de l'ion antimoine ajouté et à la densité de la masse active positive .

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

II-A/ Techniques physico-chimiques :

Les différents échantillons ont été caractérisés par rayons-X, analyse chimique, absorption atomique, analyse thermique, et par microscopie électronique à balayage.

II-A-1/ Diffraction des rayons-X :

a/ Principe :

Les rayons-X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 et 5 nm environ). A cause de leurs propriétés, les rayons-X sont utilisés dans divers domaines et pour différents intérêts. Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux. Le principe des rayons-X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à analyser. On peut envisager les interactions corpusculaires photons électrons, les interactions photons-noyaux sont négligeables [116]. L'énergie de ce rayonnement est généralement exprimée en eV, elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$E = h \times C / \lambda$$

h : la constante de Planck.

C : la vitesse de la lumière.

λ : la longueur d'onde des rayons-X.

b/ Loi de Bragg :

Bragg proposa une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal. On n'obtient des rayons diffractés que lorsque les rayons réfléchis par les plans parallèles interfèrent de façon additive. Il y a diffraction d'un rayonnement-X par un milieu cristallin, lorsque les rayons réfléchis par deux plans voisins de la même famille de plan (hkl) ont une différence de marche d'un nombre entier de longueurs d'onde $\delta = n \lambda$ Où δ est la

différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins et λ la longueur d'onde du rayon-X incident.

$$\delta = BC + CD = 2d\sin\theta$$

«d » est la distance perpendiculaire entre les plans, et θ l'angle d'incidence du rayon.

Or on a $\delta = n \lambda$, d'où:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

h,k,l : Indices de Miller.

c/ Identification des échantillons :

L'analyse par diffraction des rayons-X a été effectuée sur poudre en adoptant la méthode de Debye Sherrer. Nous avons utilisé un diffractomètre type APD-15 Philips 2134 et une anticathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ avec sélection de la raie K_{α} .

De la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin\theta$, nous déduisons la valeur de la distance réticulaire pour chacune des raies des spectres des échantillons et nous les comparons à celles données par les fiches A.S.T.M (American Système Testing Métal) N° 25-447 respectivement de β - PbO_2 .

d/ Calcul de la taille des cristallites :

La taille des cristallites est déterminée généralement par la méthode de Scherrer [117] en exploitant les raies des spectres de diffraction des rayons-X. le calcul est basé sur l'équation suivante :

$$B = k\lambda / D\cos\theta$$

$$D = 0,94 \lambda / B\cos\theta$$

Avec : B : Largeur de la raie à mi- hauteur

λ : longueur d'onde de l'anticathode

k : constante (0,94).

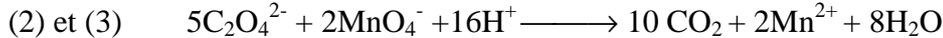
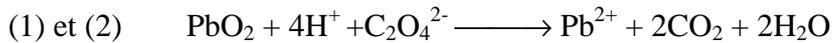
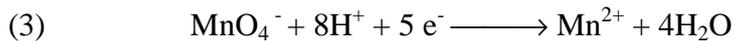
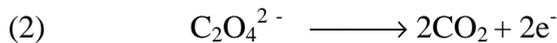
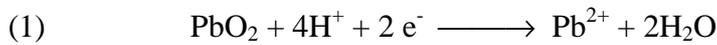
D : taille des cristallites (en Å).

II-A-2/ Analyse chimique :**a/ Détermination du pourcentage de bioxyde de plomb par titrage :**

Les réactifs que nous avons utilisés dans les différentes analyses sont :

- L'oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).
- L'acide perchlorique (HClO_4) 70 -72%.
- Le permanganate de potassium (KMnO_4) 0,1N.

Le PbO_2 est réduit par $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en Pb^{2+} et l'excès de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sera titré en retour par le KMnO_4 .

**b/ Mode opératoire :**

On pèse 0,4 g de la masse active positive à analyser et 0,268 g de l'oxalate de sodium et on les met dans un Erlen Meyer de 350 ml ou de 500 ml avec 20 ml d'eau distillée et 10 ml d'acide perchlorique ensuite on chauffe doucement jusqu'à dissolution complète de la masse noire. Après la dissolution on ajoute 40 ml d'eau distillée et on titre avec KMnO_4 jusqu'au virage de la couleur rose, on note le volume V.

Le pourcentage de PbO_2 est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{ PbO}_2 = 119,6 - 2,99 \times V(\text{KMnO}_4)$$

c/ Détermination du pourcentage de PbSO_4 par photométrie :

Les réactifs que nous avons utilisés dans cette analyse sont :

- L'EDTA (Ethylène diamine tétra acétique acide) 5%.

- L'acide acétique (CH_3COOH) 99, 9% et $M = 60,05\text{g/mol}$ et $d = 1,05$.

- L'acétate de baryum (BaCl_2).

On pèse 10 g d'acétate de baryum, on les met dans une fiole de 100 ml, ensuite on complète jusqu'au repère par l'eau distillée. Dans un bêcher de 150 ml on prend 0,5g de masse positive formée finement pulvérisée, on la fait dissoudre dans 40 ml d'EDTA, et 2 ml d'acide acétique concentré, on chauffe jusqu'à dissolution totale, après refroidissement on ajoute 5 ml de la solution d'acétate de baryum (0,1N). Cette solution est transférée dans une fiole de 100 ml dont le volume est complété par l'eau distillée, on laisse la solution au repos pendant une heure. On fait passer la solution de chaque échantillon dans un photomètre type Eppendorf, la cuvette support a une épaisseur de 2 cm, et la longueur d'onde est fixée à 436 nm. Le taux en PbSO_4 est donné par la formule suivante :

$$\% \text{PbSO}_4 = \text{extinction} \times (8070 - 1020) / \text{masse} \times \text{épaisseur cuvette}$$

La masse est exprimée en mg et l'épaisseur de la cuvette est de 2cm.

II-A-3/ Absorption atomique:

a/ Principe :

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement.

b/ Appareillage :

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse (1), d'un brûleur et nébuliseur (2), d'un monochromateur (3), et d'un détecteur (4), relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

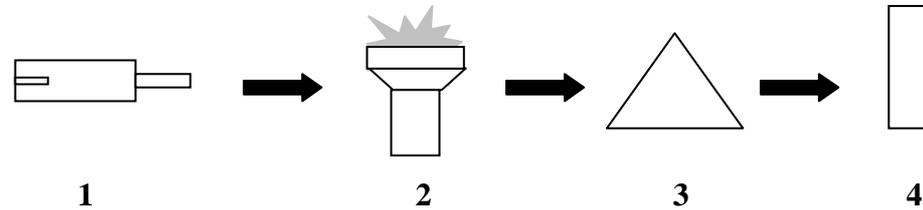


Figure II-A-1 : Dispositif expérimental de l'absorption atomique.

c/ Applications de la spectrométrie d'absorption atomique :

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...), dans les domaines de :

- Métallurgie: l'analyse des altérations du bronze, l'effet des produits de nettoyage de l'argent.
- L'analyse des constituants majeurs et mineurs des céramiques archéologiques.
- Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os.
- Analyse des éléments traces pour identification des pierres.
- La dégradation des verres.
- Dosage des charges minérales dans les papiers, en particulier pour l'étude des méthodes de désacidification.
- Dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier.
- Détermination du plomb total.

d/ Détermination de Pb^{2+} total dans PbO_2 par absorption atomique :

On pèse 0,4 g de la masse active positive à analyser et 0,268 g d'oxalate de sodium, on les met dans un Erlen Meyer de 500 ml avec 20 ml d'eau distillée et 10 ml d'acide

perchlorique. On chauffe doucement jusqu'à la dissolution complète de la masse noire. Après on ajoute 40 ml d'eau distillée et on chauffe. On filtre à travers un papier filtre la solution obtenue et on la met dans une fiole de 250 ml en ajoutant l'acide nitrique (20 ml d'eau distillée avec 10 ml d'acide nitrique et on laisse la solution jusqu'à ébullition) puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Notre échantillon est analysé par absorption atomique, la lampe utilisée est celle du plomb. L'appareil est de type 3110 Eppendorf.

II-A-4/ Analyse thermique :

a/ Analyse thermogravimétrique :

C'est une méthode qui permet de mesurer les grandeurs caractéristiques d'une propriété physique d'un échantillon en fonction de la température [118]. Elle consiste à enregistrer les variations de masse d'une substance ou leurs dérivées (DTG) en fonction du temps ou de la température. Elle permet de déterminer la stabilité thermique des composés, connaître l'état de l'hydratation des matériaux, d'isoler les phases intermédiaires qui apparaissent pendant le traitement thermique d'un corps et de déceler la présence éventuelle d'impuretés.

b/ Analyse thermogravimétrique différentielle :

Elle consiste à enregistrer la différence de température ou sa dérivée en fonction de la température qui existe entre un échantillon et une substance témoin placée dans les mêmes conditions expérimentales, les courbes relatives à cette technique sont sous formes de pics endothermiques ou exothermiques.

II-A-5/ Mesure de la conductivité électrique :

Principe :

La technique de mesure de la conductivité électrique σ est basée sur la méthode de calcul de la résistance du matériau. Pour ceci on applique à un montage à deux électrodes sous forme de pastilles, un balayage en courant et on enregistre la variation du potentiel en fonction du courant $e = f(I)$ d'où nous déduisons la résistance du matériau à partir de l'équation suivante :

$$R = \Delta V / I \quad R = \rho l / S \quad \sigma = 1 / \rho$$

Avec :

l (cm) : l'épaisseur de la pastille.

S (cm²) : la surface de la pastille.

ρ (Ω .cm): la résistivité de l'échantillon.

σ (Ω^{-1} .cm⁻¹): la conductivité de l'échantillon.

II-A-6/ La microscopie électronique à balayage (MEB et TEM) :

Le principe du balayage électronique consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon (MEB). En ce qui concerne la microscopie à transmission électronique, le principe est similaire à celui du MEB, sauf que pour le TEM, le volume d'interaction est beaucoup plus petit, étant donné que l'échantillon est mince, les observations dans cette technique peuvent se faire en champ clair ou en champ sombre. Les deux techniques permettent de dresser une cartographie chimique de l'échantillon, soit en analysant les rayons X émis par les atomes sous l'effet des électrons, soit en effectuant des études spectrales des pertes d'énergie, l'appareil utilisé dans notre étude est de type JEO L200 CX.

II-B/ Techniques électrochimiques :

Afin d'étudier le comportement électrochimique de nos échantillons en milieu sulfurique nous utilisons plusieurs techniques électrochimiques, à savoir la voltampérométrie linéaire et cyclique sur l'électrode à microcavité (MEC) et les décharges intentiostatiques sur poudre et sur plaques.

II-B-1/ Voltampérométrie linéaire et cyclique sur l'électrode à microcavité :

a/ Principe :

Le principe de cette technique consiste à appliquer à l'électrode un balayage de potentiel adapté aux différentes réactions électrochimiques.

Cette méthode permet d'examiner le degré de réversibilité des systèmes, de déterminer le mécanisme de la réaction au sein de l'électrode, et déterminer le coefficient de diffusion du proton mis en jeu lors de la réaction électrochimique.

b/ Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental se compose en plus de la cellule, d'un potentiostat/galvanostat (100V/A type DEA 332) type Voltalab assisté par un micro-ordinateur sur lequel sont enregistrés les voltampérogrammes.

Le choix du domaine de potentiel, et la vitesse de balayage est directement lié à la nature de la matière étudiée (pics de réduction et pics d'oxydation).

c/ L'électrode à microcavité (MEC) :

La microélectrode à cavité (MEC) a récemment été élaborée par le centre national de recherche scientifique de Paris (C.N.R.S). Le corps de l'électrode est constitué d'un fil de platine de 20 à 50 μm de diamètre autour duquel une masse de verre cylindrique est fondue **figure II-B-1**.

La connexion entre le fil de platine et la tige de cuivre est réalisée au moyen de graphite en poudre qui est compacté au fond du corps de l'électrode. La partie de la tige de cuivre interne à l'électrode est gainée avec un tuyau de caoutchouc et l'ensemble est rendu rigide avec un mastic étanche en silicone.

Cette électrode a un diamètre d'environ 8 mm et une hauteur comprise entre 10 et 15 cm. Ces dimensions la rendent facilement manipulable.

C'est un outil dont la conception est aisée et réalisable à faible coût. Son utilisation présente plusieurs avantages car elle est facile à manipuler et suffisamment solide, elle est réutilisable et permet de travailler avec des quantités très faibles de l'ordre des microgrammes du matériau en poudre ce qui fait diminuer alors les contributions de la chute ohmique.

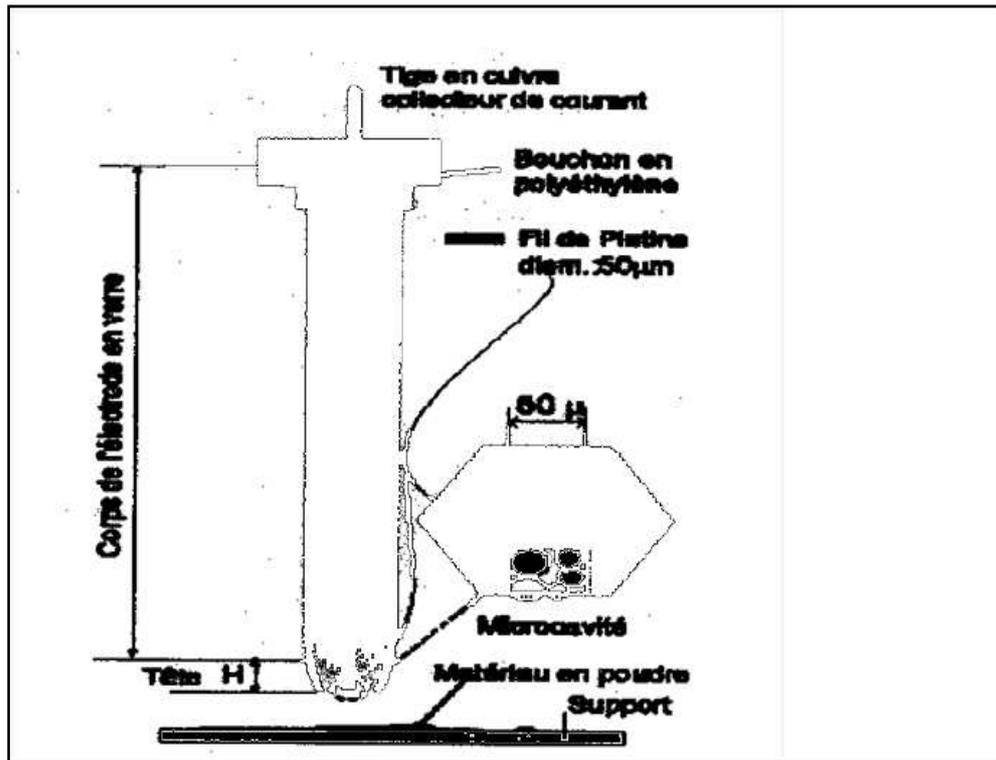


Figure II-B-1 : Schéma de la microélectrode à cavité [119].

Pour insérer la poudre de PbO_2 dans la cavité de la microélectrode, le produit est broyé et tamisé puis dispersé sur un support en marbre, l'électrode est alors utilisée comme pilon et le contrôle du remplissage de la cavité se fait au moyen d'un microscope optique type OLYMPUS TH4-200.

La microélectrode à cavité est décapée après chaque essai dans une solution d'acétate d'ammonium saturée bouillante en ajoutant quelques gouttes d'hydrazine, pendant 20 minutes au moyen d'un appareil à ultrason puis plongée dans l'eau distillée et laissée pendant 10 minutes sous ultrasons, une fois l'électrode séchée, elle est remplie par la poudre de l'échantillon préparé.

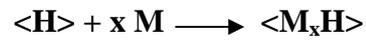
II-B-2/ Décharges intentiostatiques sur grande électrode :

a/ Principe :

On impose un courant électrique constant au système et on suit l'évolution de la tension

en fonction du temps t ou de x qui est le taux d'utilisation ou le taux d'insertion ou de la quantité d'électricité Q exprimée en mAh.g^{-1} .

Selon Armand [120] la réaction d'insertion s'écrit :



$\langle \mathbf{H} \rangle$: réseau hôte (matériau d'électrode)

\mathbf{M} : espèce insérée (H^+ pour notre étude).

Ces courbes permettent de déterminer $\langle e \rangle_i$ valeur moyenne de la tension (ou tension du palier), ρ_F rendement faradique pour une tension de coupure donnée ou la capacité de décharge exprimée en Ah.cm^{-2} ou Ah.g^{-1} .

CHAPITRE III

Etude du mécanisme de réduction de β -PbO₂

« Application de l'électrode à microcavité »

III-1/ Synthèse de β -PbO₂ électrochimique:

Le bioxyde de plomb β -PbO₂ a été préparé par électroformation des plaques positives non formées de la batterie au plomb dans une solution acide selon la méthode décrite par Voss et Freundlich [121]. Les grilles sont à base d'alliage de Pb –Sb (5%).

La masse de la plaque non formée a été préparée industriellement dans un mélangeur à 35°C à partir d'une poudre de Plomb (28% Pb). La poudre de plomb a été mélangée avec de l'eau et de l'acide sulfurique H₂SO₄ de densité égale à 1,40 avec un rapport d'acide / Oxyde égal à 5%.

Les plaques positives non formées de type VF de dimensions 4,92×4,25×0,18 cm, sont formées selon un programme bien défini. Une intensité de courant de 0,25 A est appliquée à chaque plaque pendant 24 h, après un temps de repos de deux heures une intensité de courant de 0,15 A est appliquée pendant 48 heures. Après formation, les plaques sont lavées à grande eau durant plusieurs heures afin d'éliminer l'excès d'acide sulfurique puis séchées à 110°C pendant une nuit, la poudre de PbO₂ est détachée des grilles, lavée, rincée avec une solution d'acétate d'ammonium saturée à chaud pour éliminer l'excès de sulfate, puis à l'eau distillée, séchée et tamisée à 58 microns, cette poudre est conservée dans un flacon en verre.

III-2/ Analyse par diffraction des rayons-X :

L'analyse par diffraction des rayons-X a été effectuée sur poudre en adoptant la méthode de Debye Sherrer. Nous avons utilisé un générateur type APD-15 Philips et une anticathode en cuivre $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ avec sélection de la raie K α .

De la loi de Bragg $\lambda=2d \sin\theta$, nous déduisons la valeur de la distance réticulaire et nous la comparons à celle donnée par la fiche A.S.T.M (American Système Testing Métal) n° 25-447 de β -PbO₂.

Nous avons comparé notre échantillon à un autre synthétisé chimiquement (Prolabo), les deux spectres sont représentés sur la **figure III -1**.

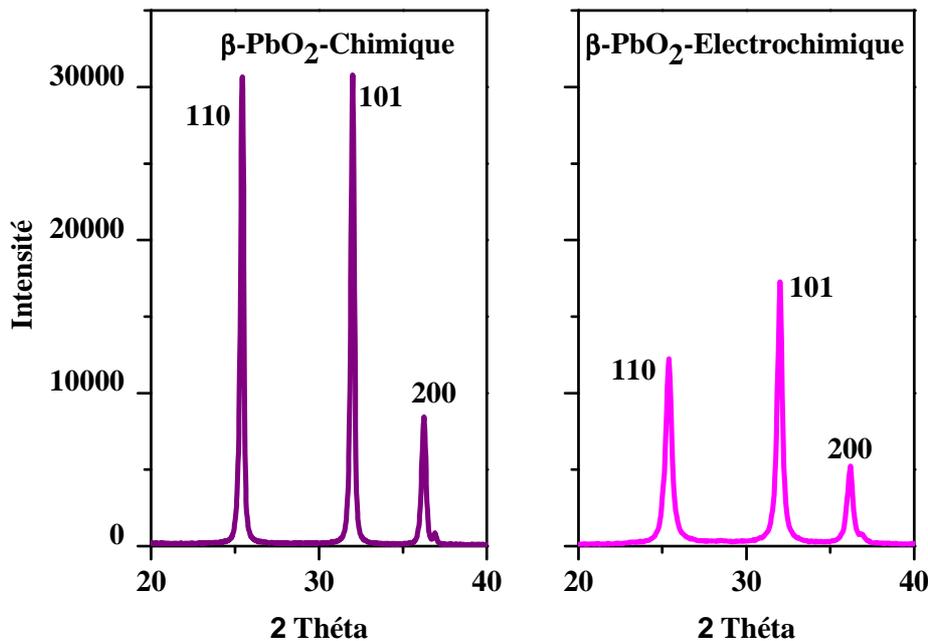


Figure III-1 : spectres de diffraction RX du bioxyde de plomb $\beta\text{-PbO}_2$

Electrochimique et chimique.

L'examen des spectres de $\beta\text{-PbO}_2$ synthétisé par voie électrochimique et chimique **figure III-1** nous permet de distinguer les raies principales caractéristiques de la variété $\beta\text{-PbO}_2$. On remarque aussi que ces raies s'indexent parfaitement avec celle de la fiche A.S.T.M n° (25-447) ce qui indique que les deux échantillons sont du $\beta\text{-PbO}_2$.

Il apparait bien clairement que le $\beta\text{-PbO}_2$ chimique présente des pics à plus grande intensité, et des largeurs à mi-hauteur plus faible par rapport à $\beta\text{-PbO}_2$ électrochimique, ce qui attribue aux particules de notre échantillon une plus faible taille et plus d'amorphicité.

a/ Calcul de la taille de la particule (A°) :

Dans notre travail le calcul de la taille de la particule a été fait seulement pour la première raie de la phase β -PbO₂ située à $2\theta = 25,37^\circ$ et qui correspond à la distance réticulaire $d = 3,5 \text{ \AA}$. La taille des cristallites est calculée par la relation suivante :

$$L = \frac{0,94 \times \lambda}{h \cos\theta}$$

Où L : Taille de particule (A°).

λ : Longueur d'onde anticathodique ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

h : Largeur à mi hauteur (A°).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau III-1**.

Tableau III-1 : Taille des particules de β -PbO₂.

Echantillon	2θ (deg)	d (A°)	L (nm)
β -PbO ₂ Electrochimique	25,371	3,5	38,93
β -PbO ₂ chimique	25,371	3,5	78,67

D'après ces résultats, nous pouvons dire que le β -PbO₂ chimique possède une cristallinité plus élevée ce qui fait que les particules sont de taille plus importante par rapport à β -PbO₂ électrochimique qui présente des pics de diffraction DRX dont l'intensité est plus faible par rapport à celles du β -PbO₂ chimique, ce qui nous mène à conclure que le β -PbO₂ électrochimique possède une structure plus amorphe.

III-3/ Analyse thermique :

L'analyse thermique de βPbO_2 a été effectuée en utilisant un appareil de type Mettler Toledo : TGA / SDTA851e et DSC822e. Toutes les mesures ont été faites dans une atmosphère azotée avec un débit de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ pour la TGA et $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ pour la DSC en imposant une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, l'échantillon a été au préalable chauffé à 60°C pour faire évaporer l'eau absorbée à la surface.

Les analyses thermiques ont été réalisées dans une gamme de températures comprise entre 25 et 750°C . La courbe TG est représentée sur la **figure III-2**.

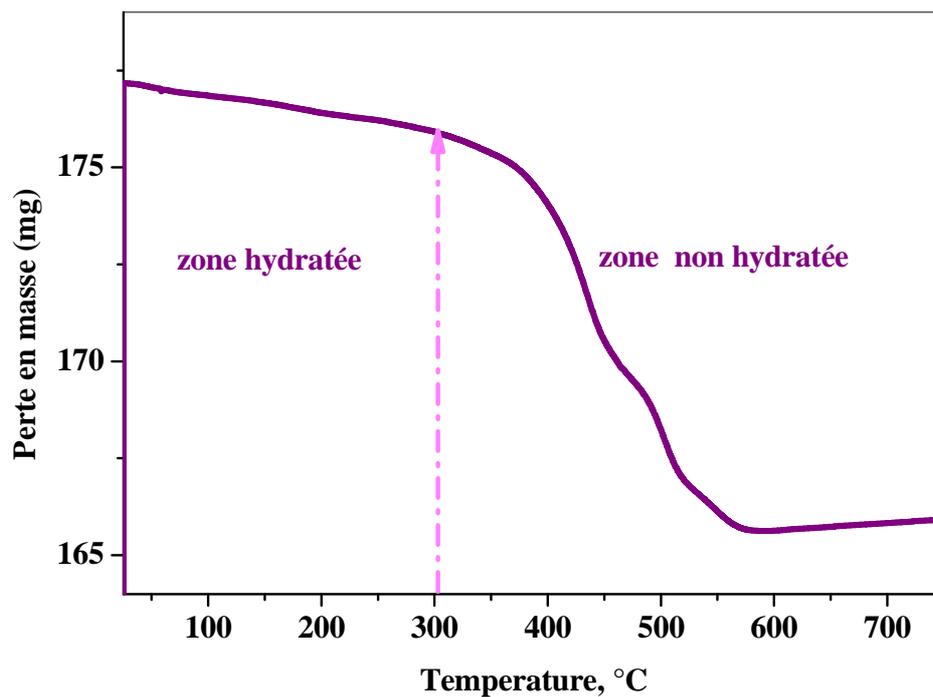


Figure III-2 : Courbe TG de $\beta\text{-PbO}_2$.

Il est clair qu'il existe deux principales pertes de poids, la première perte est due à la déshydratation totale de $\beta\text{-PbO}_2$ dans la zone de température comprise entre 25 et 300°C . La deuxième perte est nettement plus importante et correspond à la décomposition de $\beta\text{-PbO}_2$ en oxydes inférieurs PbO_n ($1 < n < 2$).

La courbe (DTG) globale obtenue à partir de la première dérivée de la courbe TG **figure III-3** montre deux principales zones, L'une hydratée et qui apparaît avant 300°C c'est la zone gel, et une deuxième zone qui apparaît à partir de 300°C qui représente la partie cristalline non hydratée, puisque les pics apparents correspondent à la décomposition de $\beta\text{-PbO}_2$ non hydraté.

Dans la partie hydratée, on remarque trois pics situés à 60 , 180 et 260°C correspondant respectivement au départ de l'eau physisorbée, la première et la deuxième eau de structure.

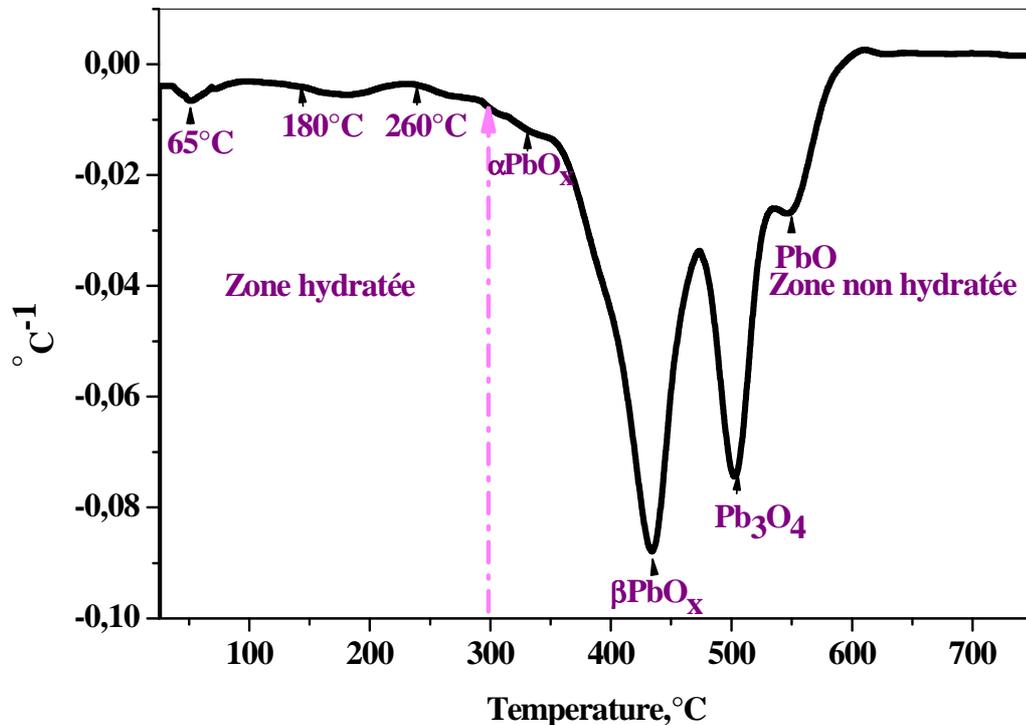


Figure III-3: Courbe DTG globale de βPbO_2 .

La **figure III-4** représente la courbe DSC globale, elle montre que la déshydratation de $\beta\text{-PbO}_2$ se produit entre 25 et 300°C et donne un pic endothermique à 60°C indiquant ainsi l'évaporation de l'eau physisorbée et deux pics exothermiques à 180 et 260°C correspondant respectivement à l'eau chimiquement liée ou de structure.

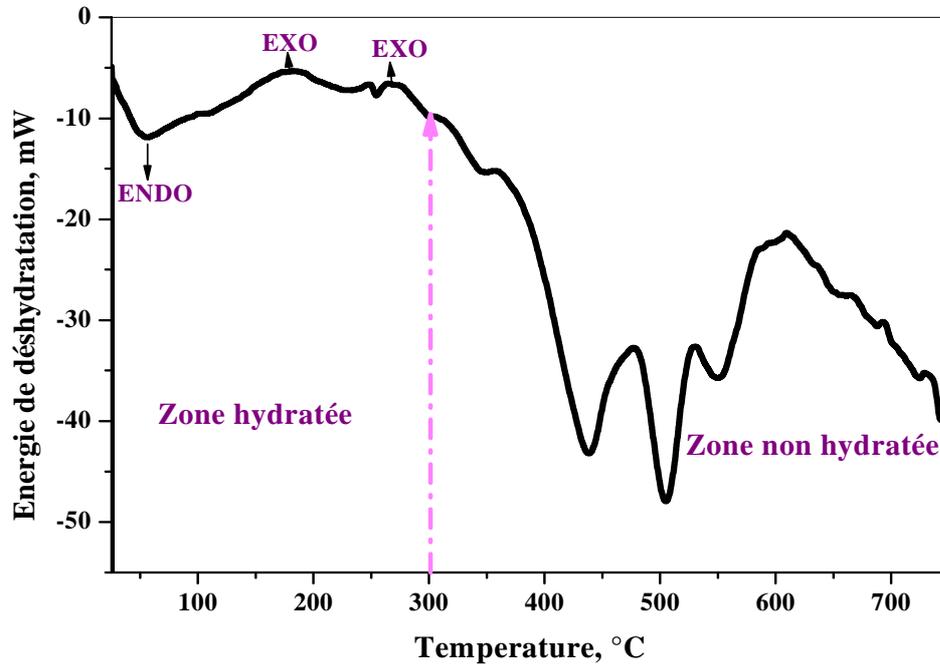
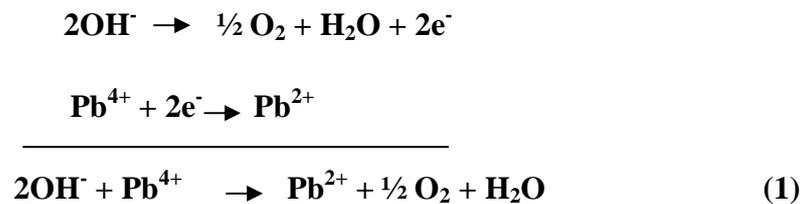
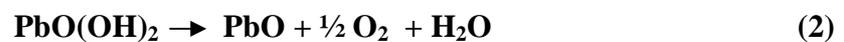


Figure III-4: Courbe thermogravimétrique DSC globale.

A partir de ces résultats, nous pouvons dire que le mécanisme de déshydratation est un échange de charges entre les groupements hydroxyles OH^- et les ions Pb^{4+} tous deux présents dans la zone de gel de la masse active positive selon :



En chauffant, la partie $\text{PbO}(\text{OH})_2$ contenue dans la masse active positive est décomposée en PbO , H_2O et en oxygène selon la réaction (2) :



A partir des figures III-3 et III-4, nous déterminons la perte en eau et l'énergie de déshydratation de β -PbO₂ dans la zone de température comprise entre 100 et 230° C.

Tableau III-2: Valeurs de perte en eau et énergie de déshydratation totale de β -PbO₂.

	Perte en eau totale (%)	Energie de déshydratation (mJ/g)
β -PbO ₂	1,176	9,93

III-4/ Analyse chimique :

Les résultats de l'analyse chimique sont rassemblés dans le **Tableau III-3:**

Tableau III-3 : Composition chimique de β -PbO₂.

	PbO ₂ (%)	PbSO ₄ (%)	PbO (%)
β -PbO ₂	93,59	1,93	3,26

En plus de PbO₂, notre échantillon contient des traces de PbSO₄ et de PbO. Ce qui montre que le bioxyde de Plomb est une solution solide qui contient en plus de Pb⁴⁺ des quantités minimales d'ions Pb²⁺. Nous pouvons conclure que notre bioxyde a une formule globale PbO_{1,966} qui s'écrit comme suit :



III-5/ Effet du chauffage sur la structure cristalline de β -PbO₂:

A partir des courbes ATG, DTG, DSC, nous avons choisi les températures de chauffe de notre échantillon pour estimer la perte en eau dans chaque zone de déshydratation et suivre l'évolution de la cristallinité de β -PbO₂ au cours du chauffage de ce dernier.

Le spectre R-X relatif à $\beta\text{-PbO}_2$ chauffé à différentes températures est représenté sur la Figure III-6.

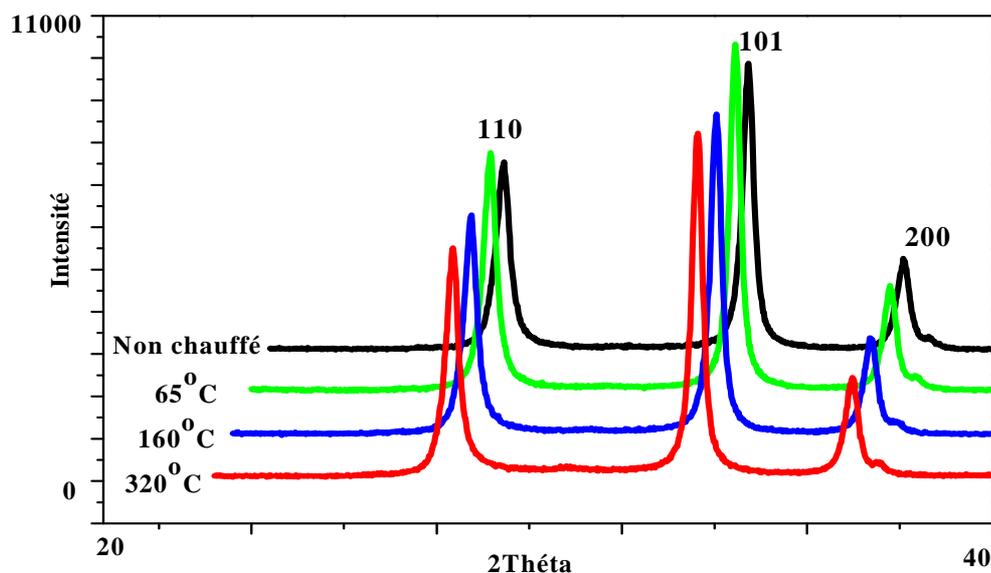


Figure III-6 : Spectre RX relatif à $\beta\text{-PbO}_2$ chauffé à différentes températures.

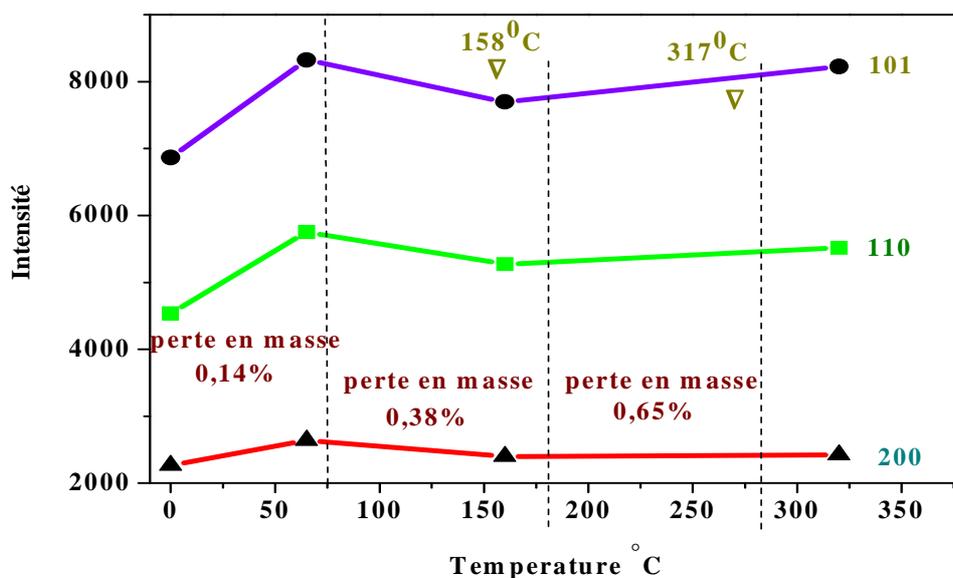


Figure III-7 : Variation des intensités des pics RX de $\beta\text{-PbO}_2$ chauffé à différentes Températures.

Comme le montre la figure III-7, nous remarquons que le chauffage de $\beta\text{-PbO}_2$ conduit au départ de l'eau de surface et de structure et fait accentuer la cristallinité de l'échantillon. Aux températures élevées la perte de poids est plus importante et la cristallinité de l'oxyde reste presque constante.

III-6/ Caractérisation électrique de $\beta\text{-PbO}_2$:

a) Préparation des pastilles de $\beta\text{-PbO}_2$:

On pèse 0,5g de $\beta\text{-pbO}_2$ synthétisé, cette masse est mise dans un moule à presse, et on applique une force égale à 7 tonnes pendant 5 minutes. Les pastilles obtenues ont un diamètre égal à 11mm, la surface calculée est égale à 0,95 cm².

b) Mesure de la conductivité:

Les différentes pastilles sont placées dans la cellule de mesure illustrée sur la **figure III-8**.



Figure III-8 : Cellule de mesure de la conductivité électrique.

Le tracé de la variation du potentiel en fonction des intensités de courant est effectué par un Voltalab type PGZ 301type 40. La résistance de la pastille est déterminée à partir de la pente de la courbe $i = f(e)$ et calculée par la formule :

$$R = (\rho \times l) / s$$

R (Ω): résistance de la pastille, ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$): résistivité de la pastille, l(cm): épaisseur de la pastille, s (cm²): surface de la pastille.

La valeur de la conductivité électrique de $\beta\text{-PbO}_2$ est indiquée dans le **Tableau III-4**.

Tableau III-4 : Valeur de la conductivité électrique de $\beta\text{-PbO}_2$.

Echantillon	l (cm)	R (Ω)	S / l (cm)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$\lambda=1/\rho$ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
$\beta\text{-PbO}_2$	0,089	20,66	10,67	220,44	$4,53 \cdot 10^{-3}$

III-7/ Examen au microscope électronique à balayage :

La figure III-9 montre une photo MEB de la surface de notre échantillon, on remarque qu'il est composé de petits grains regroupés sous forme d'agglomérats qui s'unissent pour former des agrégats.

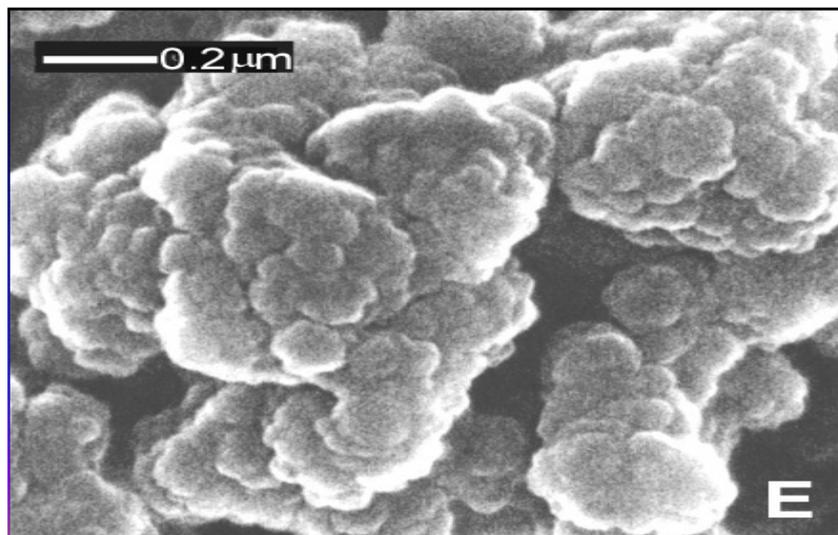


Figure III-9: Image des particules de $\beta\text{ PbO}_2$ par MEB.

L'examen au microscope électronique à transmission donne une image illustrée sur la **Figure III-10** qui présente des zones sombres qui correspondent à la partie cristalline de PbO₂ et des zones claires relatives à la partie hydratée amorphe, il est clair que la partie cristalline occupe la plus grande partie, ce qui fait diminuer la surface de la zone hydratée (gel), ce qui influe évidemment sur la réactivité électrochimique du bioxyde.

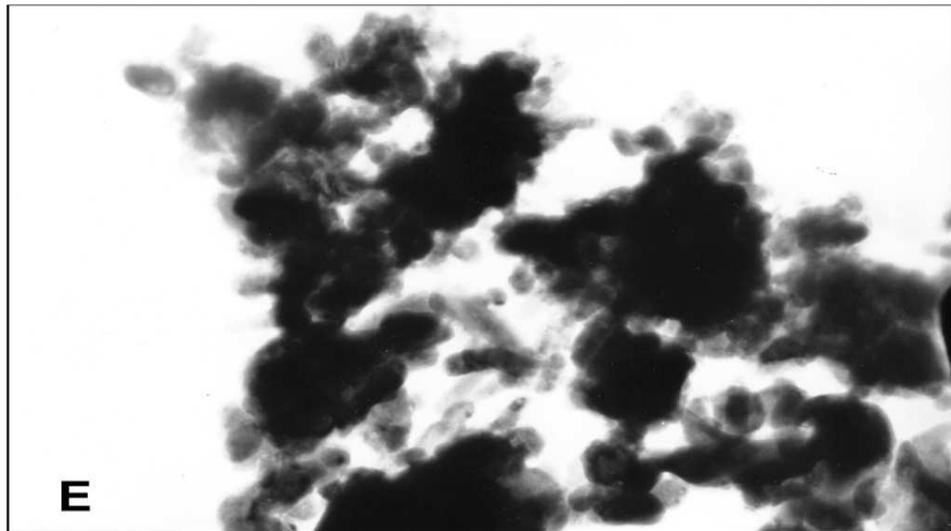


Figure III-10: Image des particules de β -PbO₂ par TEM.

III-8/ Etude du mécanisme de réduction de β -PbO₂ sur l'électrode à microcavité :

Afin de voir le comportement électrochimique en milieu sulfurique de β -PbO₂ préparé, nous avons utilisé la voltampérométrie comme technique d'investigation. Le dispositif expérimental se compose en plus de la cellule, d'un potentiostat/galvanostat (100V/A type DEA 332) Voltalab type 40 assisté par un micro-ordinateur sur lequel sont enregistrés les voltampérogrammes. **Figure III-11.**

L'étude électrochimique de la poudre de β -PbO₂ a été faite par Voltampérométrie cyclique à balayage de potentiel en utilisant un montage classique à trois électrodes.

L'électrode de travail est constituée de l'électrode à microcavité remplie du matériau à étudier, l'électrode de référence est une électrode de mercure (Hg/Hg₂SO₄), la contre

électrode est un fil de platine de 1mm de diamètre. Les électrodes sont plongées dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 1M).

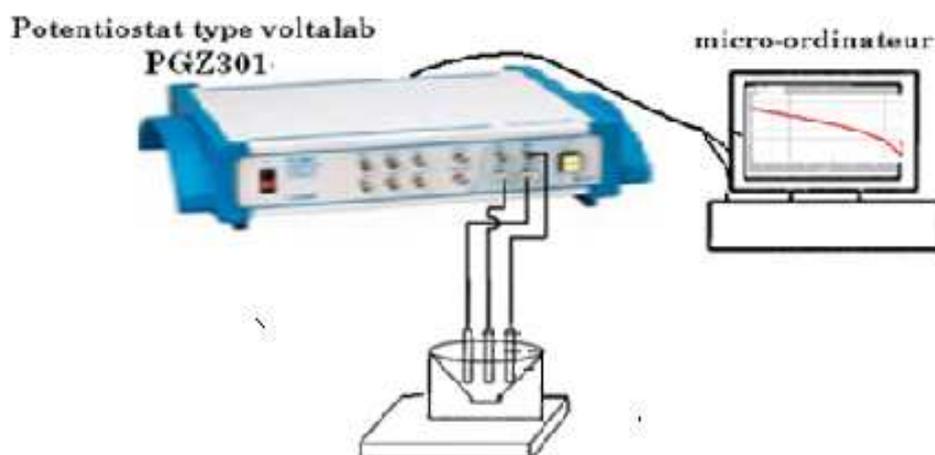


Figure III-11 : Schéma du dispositif expérimental.

III-8-a/ Comportement électrochimique de $\beta\text{-PbO}_2$ sur MEC :

Avant chaque voltamétrie, l'électrode à microcavité est décapée avec de l'eau chaude contenant deux gouttes d'hydrazine puis rincée à l'eau distillée au moyen d'un appareil à ultrasons pendant dix minutes, la MEC est séchée puis mise sous microscope pour vérifier son état de surface. La surface de l'électrode de travail est de $7,065 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$.

Pour confirmer que l'électrode est bien décapée, nous effectuons un balayage de tension cyclique dans la plage de tension allant de 1,5 à -1 V/Hg / Hg_2SO_4 à une vitesse de balayage égale à 50 mV/s dans une solution de H_2SO_4 1M. **Figure III-12.**

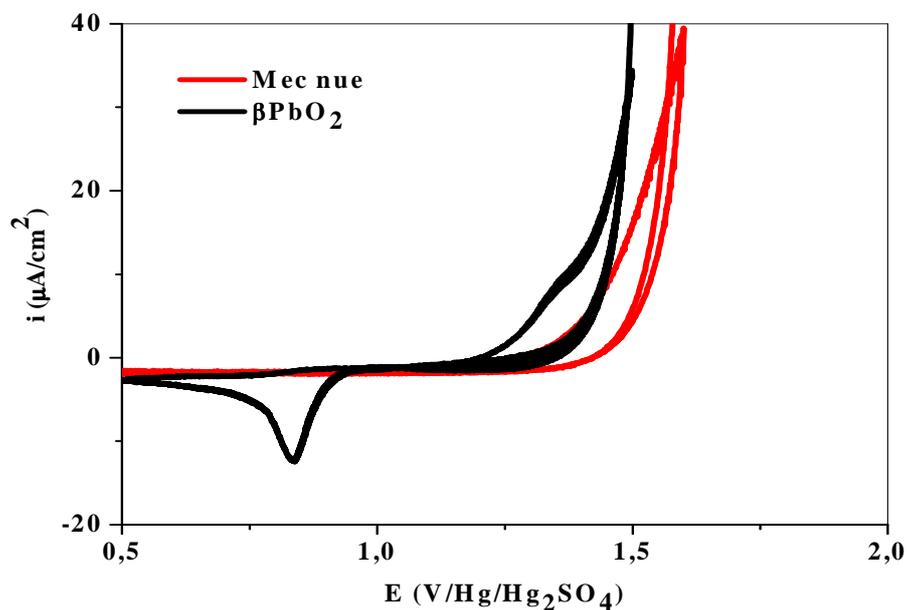


Figure III-12 : Comportement électrochimique de $\beta\text{-PbO}_2$ sur MEC.

Le voltamogramme obtenu sur MEC nue ne présente aucun pic relatif à la réduction ou de PbO_2 ou à l'oxydation de PbSO_4 , ce qui confirme le bon décapage de la MEC.

Pour voir la réactivité électrochimique de $\beta\text{-PbO}_2$, la microcavité est remplie de bioxyde de plomb puis soumise à un balayage de tension, nous remarquons la présence d'un pic de réduction de PbO_2 en PbSO_4 aux environs de 0,8 V et un pic d'oxydation de ce dernier en PbO_2 à 1,35V.

III-8-b/ Effet du cyclage sur la capacité de réduction de $\beta\text{-PbO}_2$ sur la microélectrode à cavité (MEC) :

Pour étudier l'effet du cyclage sur la capacité de réduction de $\beta\text{-PbO}_2$, nous avons effectué 10 cycles dans la zone de potentiel comprise entre 1,5 V et 0,5 V/Hg/Hg₂SO₄ dans une solution de H₂SO₄ 1M, nous avons enregistré les variations des courants en fonction du potentiel à une vitesse de balayage égale à 50 mV/s. **Figure III-13.**

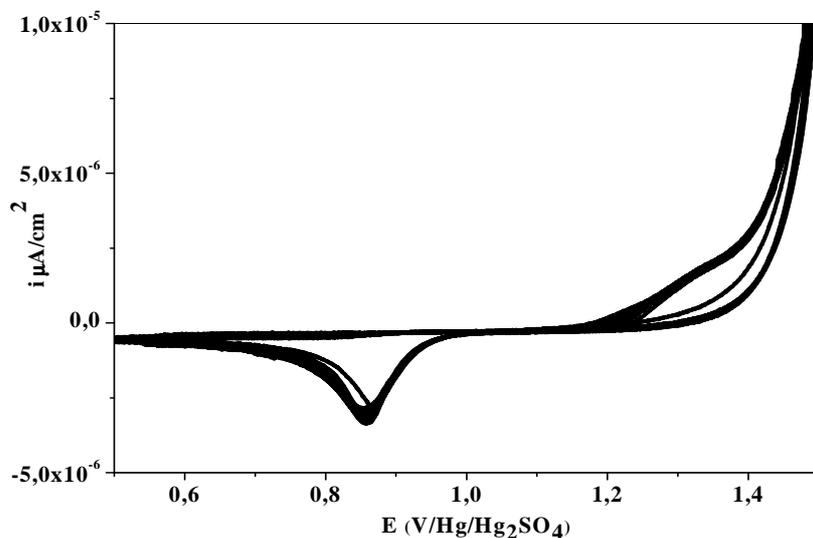


Figure III-13 : Cyclage de $\beta\text{-PbO}_2$ sur MEC dans H_2SO_4 1M .

La capacité de l'électrode est obtenue par intégration du pic cathodique pour chaque cycle. Pour voir l'évolution de la capacité de l'électrode au cours du cyclage, Nous avons tracé la variation de la capacité en fonction du nombre de cycles. **Figure III- 14.**

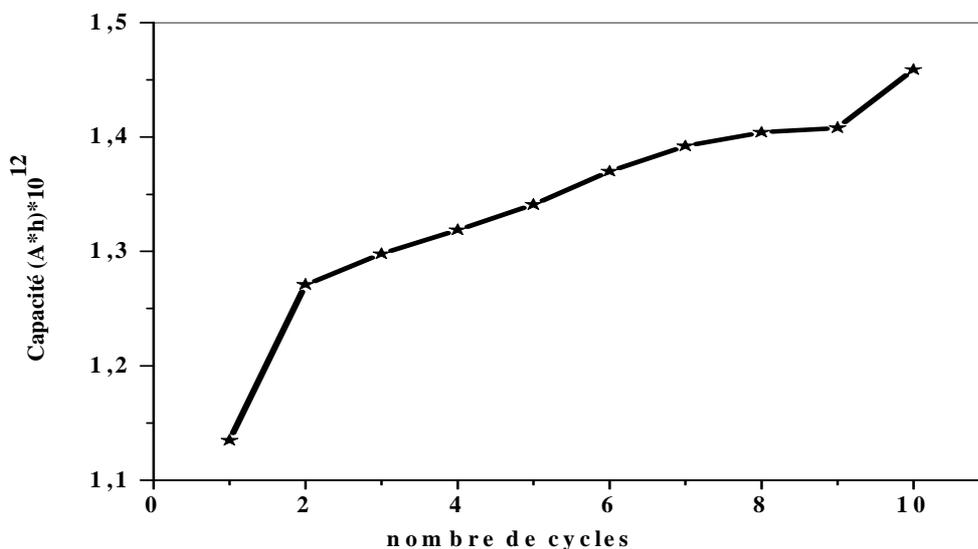


Figure III-14: Evolution de la capacité de $\beta\text{-PbO}_2$ sur MEC en fonction du nombre de cycle.

Nous remarquons une nette augmentation de la capacité de l'électrode au cours du cyclage.

III-8-c/ Conclusion sur l'application de la microélectrode à cavité :

L'utilisation de la microélectrode à cavité est une nouvelle technique, certes qui a beaucoup d'avantages à savoir une consommation minimale du produit à étudier, excellente réponse électrochimique lors de la voltammétrie, mais en ce qui concerne le cyclage comme il a été montré sur la **figure III-14**, on ne peut pas cycliser l'électrode plus de dix cycles car la capacité de l'électrode chute après dix cycles. Pour expliquer ce phénomène nous avons examiné la MEC après 10 cycles sous le microscope, il apparaît clairement qu'il ne reste que quelques traces du produit dans la microcavité, ce qui nous a amené à effectuer les cyclages voltamétriques et les décharges intensiostatiques sur plaques pour assurer une bonne quantité de masse active positive et une reproductibilité de la réponse électrochimique.

III-9/ Etude de la réduction électrochimique de $\beta\text{-PbO}_2$ sur plaques :

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail a une surface spécifique apparente de $0,7 \text{ cm}^2$ située à une distance de 1 cm d'une contre électrode en platine de grande surface, une électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$ saturée a été utilisée.

Les courbes courant-potentiel ont été enregistrées après cyclage (100 cycles) des électrodes dans une solution de H_2SO_4 de densité 1,28, dans une plage de potentiel allant de 1,4 à 0 V à une vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} . La capacité exprimée en mAh/cm^2 est déterminée par le calcul de l'intégrale de la surface spécifique du pic cathodique correspondant à la réduction du PbO_2 en PbSO_4 sur la **figure III-15**.

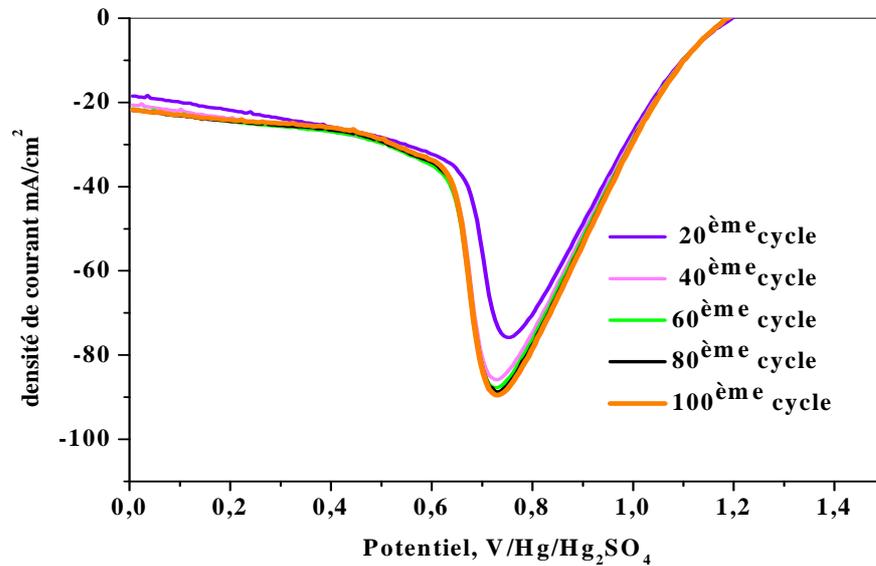


Figure III-15 : cyclage voltamétrique de $\beta\text{-PbO}_2$ sur plaque.

Pour mieux voir l'évolution de la capacité de $\beta\text{-PbO}_2$ au cours du cyclage, nous avons tracé la variation de la capacité de notre électrode en fonction du nombre de cycles.

Figure III-16.

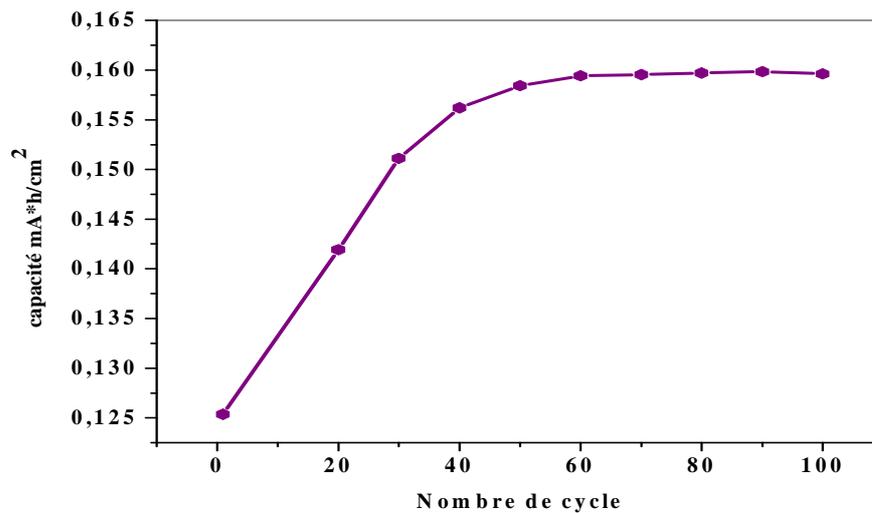


Figure III-16 : Evolution de la capacité de $\beta\text{-PbO}_2$ sur plaque en fonction du nombre de cycle.

On peut voir que la capacité de réduction du $\beta\text{-PbO}_2$ augmente durant les premiers cycles puis atteint une valeur stable à partir du 40^{ème} cycle. Il est clair que l'utilisation de l'électrode de grande surface donne des résultats plus quantitatifs par rapport à ceux de l'électrode à microcavité « MEC ».

III-10/ Décharges intensiostatiques sur poudre :

La poudre de $\beta\text{-PbO}_2$ a été déchargée en utilisant le même montage électrique utilisé lors de l'étude sur MEC. Le courant cathodique appliqué est de 1 mA et le potentiel de l'électrode en fonction de la capacité a été enregistré. La capacité de décharge est exprimée en mA.h.g^{-1} . Tous les essais ont été réalisés à température ambiante. La variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge est représentée sur la **Figure III-17**.

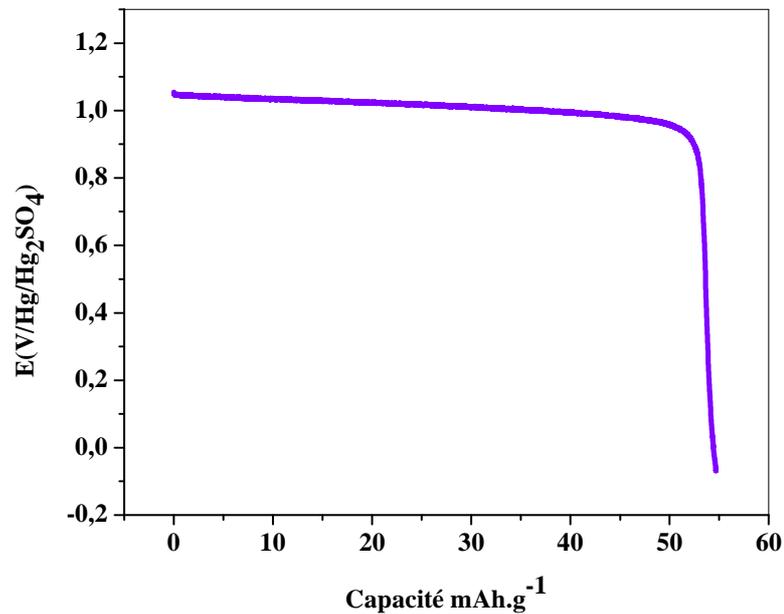


Figure III-17: Décharge intensiostatique sur poudre de $\beta\text{-PbO}_2$ à une intensité de courant cathodique égale à 1 mA.

La courbe présente un palier à un potentiel de 1 V, relatif à la réduction de PbO_2 en PbSO_4 suivi d'une chute de tension indiquant une capacité de décharge aux environs de 55 mA.h.g^{-1} .

III-11/ Rôle de l'eau dans le mécanisme de réduction de $\beta\text{-PbO}_2$:

Pour confirmer le rôle de l'eau dans la réactivité électrochimique de $\beta\text{-PbO}_2$, nous avons chauffé la poudre de $\beta\text{-PbO}_2$ à des températures déjà choisies lors de l'analyse thermique, à savoir 65, 160, 225 et 320°C . Les décharges intensiostatiques ont été effectuées sur poudre avec une intensité de courant cathodique égale à 1mA. **Figure III-18.**

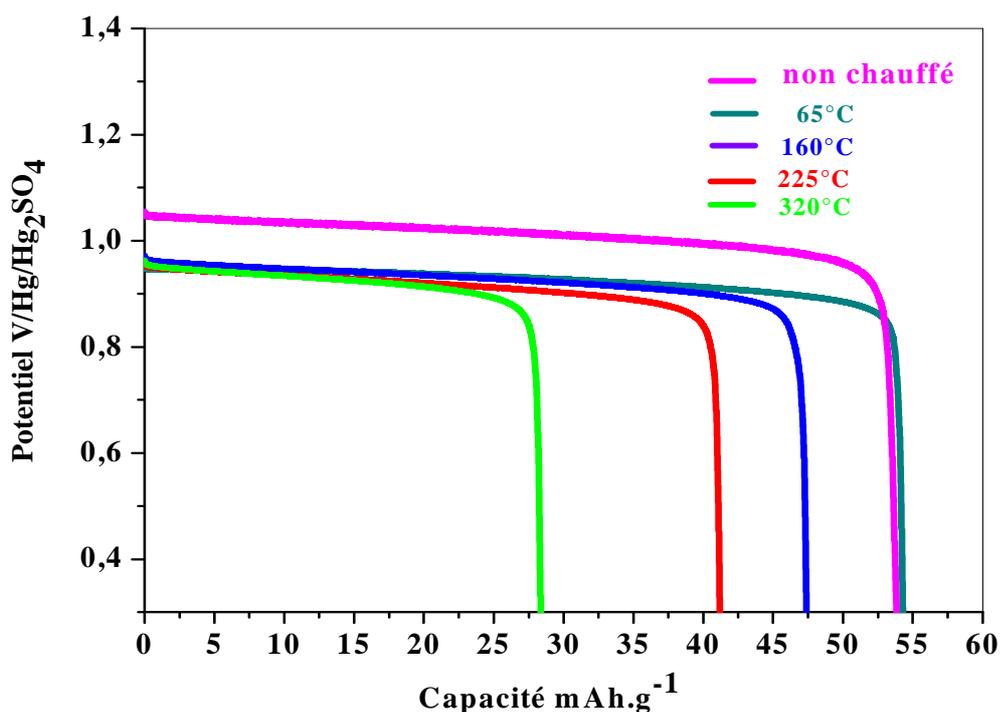


Figure III-18 : Effet du chauffage sur la capacité de réduction de $\beta\text{-PbO}_2$.

Les courbes de décharge présentent un palier de réduction situé aux environs de 1 V/Hg/Hg₂SO₄ caractéristique de la réaction de réduction de PbO_2 en PbSO_4 suivi d'une chute brusque de potentiel. Le traitement thermique de PbO_2 provoque une diminution de la conductivité totale au cours des décharges des différentes électrodes, ceci se

traduit par une chute ohmique qui augmente avec l'augmentation de la température de chauffe et déplace le palier vers des potentiels plus bas. Ceci montre bien que la présence du palier est liée à l'existence de l'eau de structure.

Les courbes de décharge montrent que la diminution de la capacité devient de plus en plus importante lorsque la température de traitement passe de 160 à 320°C. Les résultats montrent une petite perte de capacité de β -PbO₂ associée au départ de l'eau physisorbée, (65-100°C) par contre, le départ des groupements hydroxyles semble affecter considérablement la capacité de β -PbO₂.

Il est clair que plus β -PbO₂ est chauffé plus il perd son eau chimisorbée et de structure ce qui influe négativement sur sa réactivité électrochimique, en allant de l'ambiante à 320°C, la capacité de notre électrode diminue de 53 mAh.g⁻¹ à 28 mAh.g⁻¹, ceci confirme les résultats des précédents travaux [94-96] et montre que l'eau au sein de la masse active positive est indispensable à la réaction de réduction de β -PbO₂.

CHAPITRE IV

Effet du dopage sur les propriétés physiques et électrochimiques de β -PbO₂

IV-1/ Synthèse et caractérisation physicochimique de β PbO₂ dopé :

Le bioxyde de Plomb β -PbO₂ électrochimique dopé est préparé de la même manière que celui non dopé en ajoutant à la solution d'acide sulfurique les sels des dopants, sur le **Tableau IV-1**, on représente les concentrations des différents dopants.

Tableau IV-1 : Concentrations des différents dopants.

Sels de dopants	CoCl ₂	Sb ₂ O ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	MgSO ₄	SnCl ₂
Concentrations (ppm)	1000	25	500	1000	100

Après formation, les plaques sont lavées à grande eau puis séchées à 110°C pendant une nuit. Une partie de la masse active a été détachée des grilles et réduite en poudre. Cette poudre a été conservée dans un flacon en verre pour être ensuite caractérisée.

IV-2/ Caractérisation physicochimique du bioxyde de plomb dopé:

IV-2-a/ Analyse par diffraction aux rayons-X :

Les matériaux positifs actifs ont été caractérisés par analyse DRX. La variation de l'intensité relative des lignes de diffraction caractéristiques des rayons-X pour les différentes phases dans la masse active positive a été adoptée pour déterminer la variation de la composition des différentes phases constituant le matériau. Elle est définie comme étant le rapport entre l'intensité de réflexion caractéristique de la

de $\beta\text{-PbO}_2$

phase « i » et la somme des intensités des lignes de diffraction caractéristiques de toutes les phases présentes dans le matériau.

La figure IV-1 montre les spectres DRX pour les échantillons dopés et non dopés.

Tous les pics enregistrés ont été identifiés comme étant ceux du bioxyde de plomb. Cependant, aucun changement n'a été observé dans les allures des spectres, les différences des intensités et des largeurs des pics sont claires.

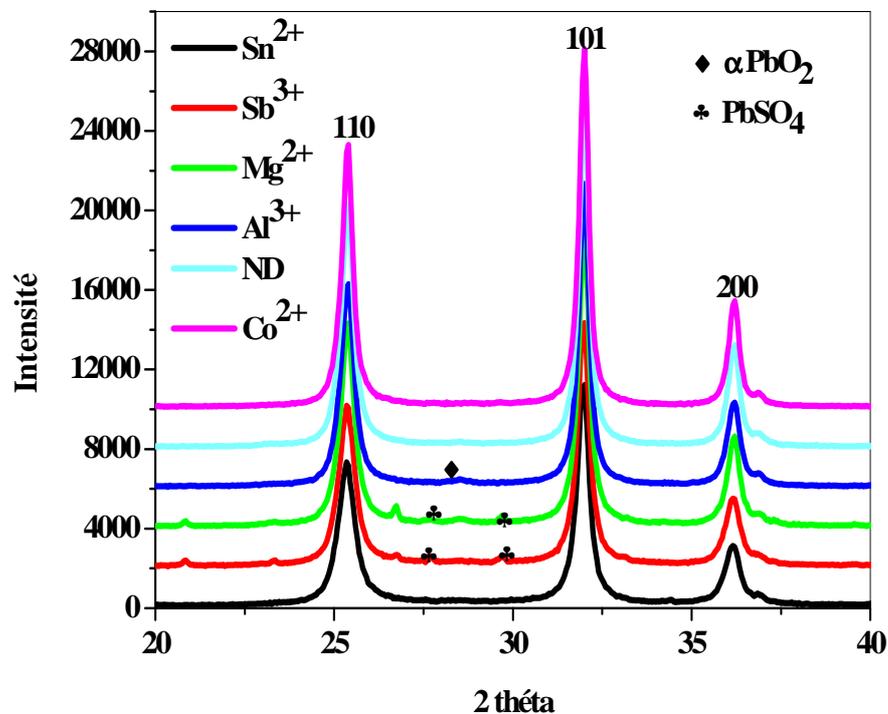


Figure IV-1 : Spectre DRX de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé et non dopé.

On remarque aussi que les échantillons dopés par Mg^{2+} et Sb^{3+} contiennent des traces de PbSO_4 et en plus de $\beta\text{-PbO}_2$, l'échantillon dopé par Al^{3+} contient des traces de $\alpha\text{-PbO}_2$. Comme résultat comparatif des angles de diffraction des échantillons de $\beta\text{-PbO}_2$ dopés et non dopés, il a été trouvé que les pics des échantillons contenant Sn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} et Sb^{3+} se sont légèrement déplacés vers les angles de plus grandes valeurs. Par contre, dans le cas de l'échantillon dopé par le Co^{2+} les pics se sont déplacés vers les faibles angles. Ceci signifie que la distance inter-réticulaire a changé, ce qui donne à suggérer que les

de $\beta\text{-PbO}_2$

différents cations ont été introduits dans la structure cristalline de $\beta\text{-PbO}_2$, laissant conclure que le diamètre de la particule de $\beta\text{-PbO}_2$ a changé.

La **figure IV-2** présente les intensités des lignes de diffraction qui correspondent aux distances inter-planaires 3,50 ; 2,79 ; et 2,48 Å pour $\beta\text{-PbO}_2$ mesurées pour les différents échantillons.

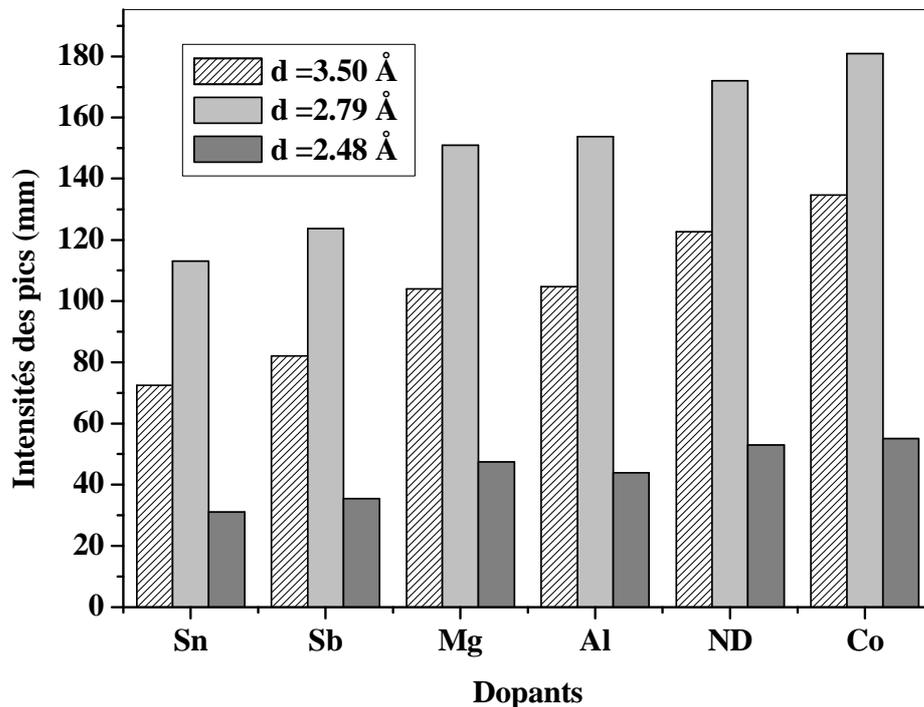


Figure IV-2 : Intensités des lignes de diffraction qui correspondent aux distances inter-planaires 3,50 ; 2,79 ; et 2,48 Å pour $\beta\text{-PbO}_2$ mesurées pour les différents échantillons.

On peut constater que l'échantillon dopé avec Co^{2+} a donné des pics de grande intensité avec une masse active à plus haute densité et une plus haute cristallinité. Les échantillons dopés respectivement avec Al^{3+} , Mg^{2+} , Sb^{3+} et Sn^{2+} montrent une diminution progressive dans l'intensité des pics. Par conséquent, ces dopants tendent à diminuer la cristallinité des particules et des agglomérats de la masse active positive favorisant ainsi la formation de gel avec une masse active de plus faible densité. La taille moyenne des cristallites a été calculée à partir de la largeur totale maximale à mi-

hauteur des lignes de diffraction en utilisant l'équation de Sherrer. Les variations de la taille des cristallites (%) calculée pour les différents dopants sont reportées dans le **Tableau IV-2**.

Tableau IV-2: Variation de la taille des cristallites de β -PbO₂ dopé et non dopé (%).

Echantillon	Variation de la taille du cristallite (%)
ND	-
Mg ²⁺	-10,90
Al ³⁺	-09,10
Co ²⁺	+18,2
Sb ³⁺	-22,70
Sn ²⁺	-27,30

Les résultats montrent une augmentation dans la taille moyenne des cristallites de l'échantillon dopé avec Co²⁺, alors que des particules de PbO₂ plus petites ont été obtenues lorsque le matériau a été dopé respectivement par Al³⁺, Mg²⁺, Sb³⁺ et Sn²⁺.

IV-2-b/ Analyse chimique :

Le **tableau VI-3** résume les résultats obtenus pour la composition chimique des échantillons dopés et non dopés. En plus de β -PbO₂, les différents échantillons contiennent des traces de PbSO₄ (inférieures à 5%). Les cations se sont incorporés dans les particules de PbO₂ en différentes quantités réduisant ainsi la concentration des ions Pb⁴⁺. Il est bien connu que le bioxyde de plomb est non stœchiométrique, sous l'effet des dopants sa stœchiométrie diminue de 1,966 à une valeur moyenne de 1,915 c'est à dire que les dopants augmentent la non stœchiométrie du PbO_{2-x} de 2,6 %.

Les données du **tableau VI-3** indiquent que les ions Sn²⁺ réduisent de façon plus prononcée la stœchiométrie de 1,966 à 1,908 c'est à dire de 3%. Juste après, vient l'influence des ions Sb³⁺, qui diminuent la stœchiométrie au dessous de 1,912.

On remarque que les échantillons dopés par Sb³⁺ et Sn²⁺ donnent une concentration en Pb⁴⁺ plus faible par rapport à celui non dopé ce qui confirme le caractère amorphe de ces échantillons.

Tableau VI-3 : composition chimique de β -PbO₂ dopé et non dopé.

Echantillon	PbO ₂	PbO	PbSO ₄	PbO _(2-x)	% dopant
ND	93,59	3,26	1,93	1,966	
Mg ²⁺	87,57	7,31	3,25	1,922	0,0006
Al ³⁺	90,12	8,03	-	1,918	<0,0002
Co ²⁺	90,09	8,10	-	1,917	0,1
Sb ³⁺	87,72	8,48	1,73	1,912	0,02
Sn ²⁺	85,29	8,65	2,79	1,908	0,1

VI-2-c/ Analyse thermogravimétrique:

Les analyses thermiques ont été réalisées dans la zone de températures comprise entre 25 et 370°C qui correspond à la plage de température de déshydratation de la partie gel du bioxyde de plomb. La **figure IV-3** représente la courbe TG qui illustre les pertes en poids mesurées pour les différents échantillons en fonction de la température de chauffe.

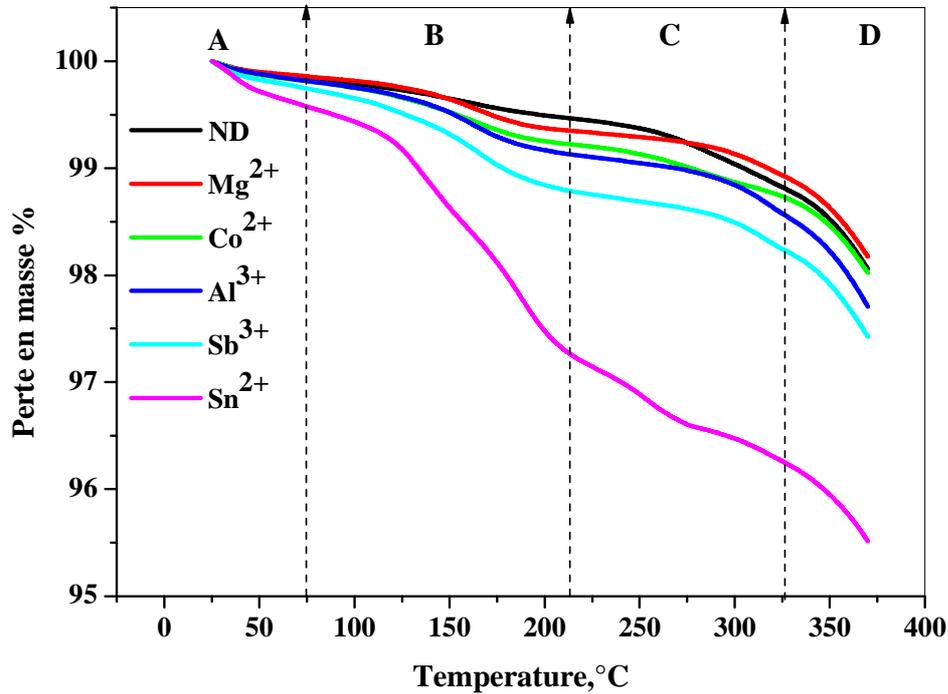


Figure IV-3 : Pertes en masse des différents échantillons en fonction de la température de chauffe (TG).

La **figure IV-3** montre clairement quatre principales zones de pertes en poids qui sont respectivement: La zone « A » qui se situe entre 25 à 75 °C, les pertes de poids mesurées sont dues à l'évaporation de l'eau faiblement liée, la zone « B » comprise entre 75 et 215 °C, la perte de masse est due au départ de la première eau de structure, la zone « C » allant de 150 à 325 °C, correspond au départ de la deuxième eau de structure et enfin la zone « D » située au-delà de 325°C qui est relative à la décomposition de $\beta\text{-PbO}_2$ et au début de la formation du PbO_n ($1 < n < 2$). [122].

La **figure IV-4** présente les courbes DTG obtenues pour les échantillons étudiés.

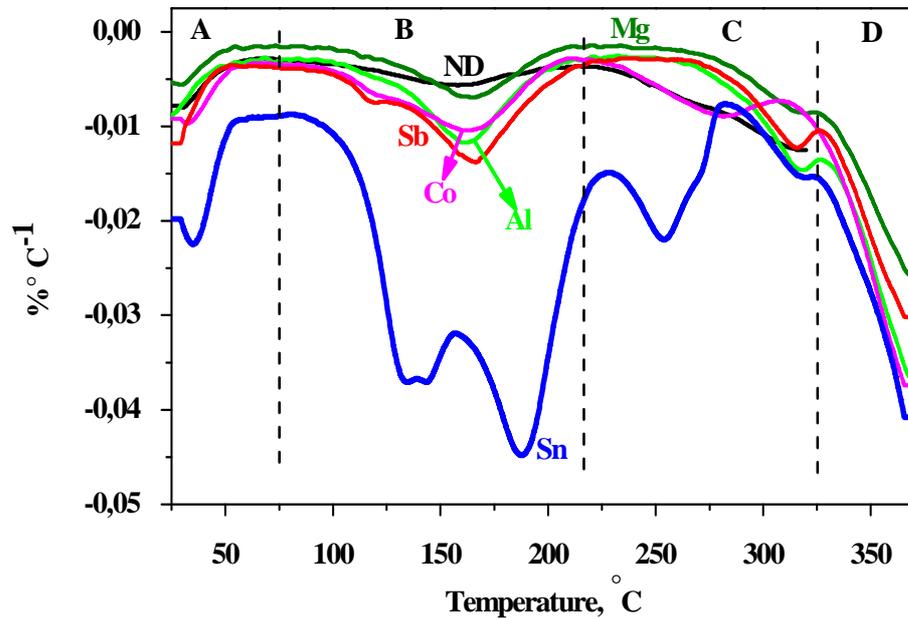


Figure IV- 4: Courbe DTG de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé et non dopé.

Il est évident à partir des données de la **figure IV- 4** que l'étain incorporé dans $\beta\text{-PbO}_2$, modifie complètement la disposition des entités hydratées donnant ainsi quatre pics sis respectivement à 134, 147, 188 et 253 °C.

Les données dans le **tableau IV- 3** indiquent que les particules de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par Sn^{2+} présente la stœchiométrie la plus faible comparé aux autres échantillons, le second en terme de teneur en eau d'hydratation (eau chimisorbée) est le $\beta\text{-PbO}_2$ dopé avec l'ion Sb^{3+} . La plus grande quantité d'eau s'évapore à 166 °C.

Les différents profils des courbes DTG pour les échantillons dopés par Sn^{2+} et Sb^{3+} indiquent qu'en fonction du dopant utilisé, l'eau dans les zones de gel possède des liaisons distinctes. Le $\beta\text{-PbO}_2$ non dopé et ceux dopé par Mg^{2+} , Al^{3+} ou Co^{2+} donnent un seul pic de DTG à 160 °C, c.-à-d. dans la zone de températures B.

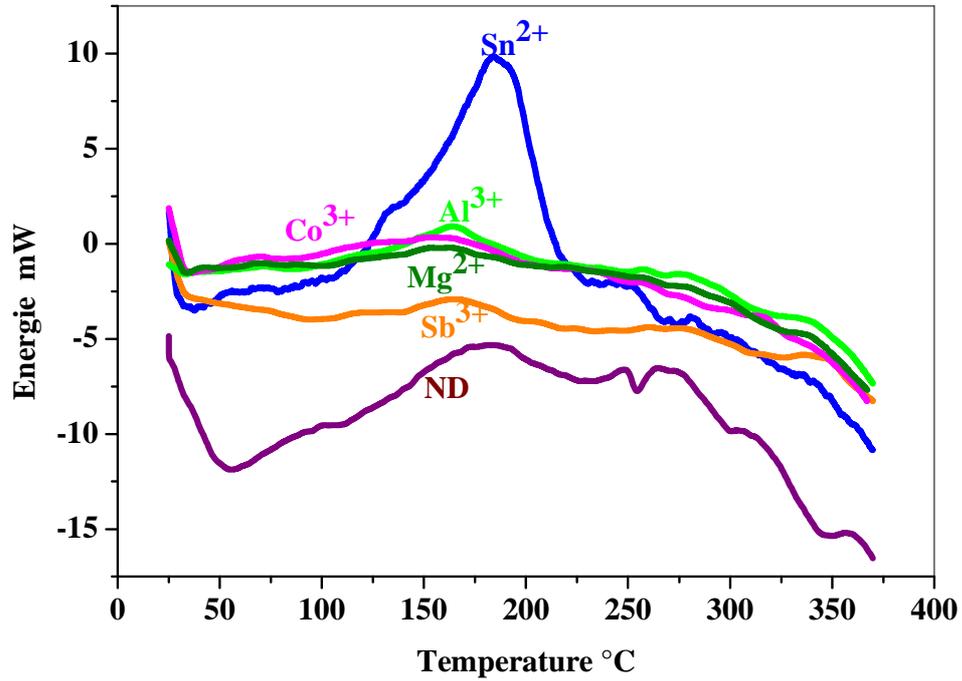
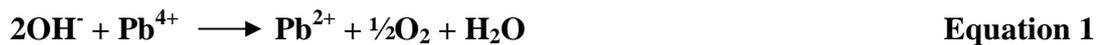


Figure IV-5 : courbe DSC pour les échantillons dopés et non dopés.

La **figure IV-5** représente les courbes de DSC pour les échantillons dopés et non dopés. La déshydratation de nos échantillons se produit entre 25 et 300 °C et donne un pic endothermique à 60 °C indiquant l'évaporation de l'eau physisorbée et deux autres pics exothermiques à 180 et 260 °C correspondants respectivement à la première et deuxième eau chimiquement liée. Le mécanisme de déshydratation est un échange de charges entre les groupes hydroxyles OH^- et les ions Pb^{4+} présents dans la zone gel du bioxyde de plomb selon l'équation 1.



En chauffant, les sites amorphes $\text{PbO}(\text{OH})_2$ de la masse active positive, se décomposent en PbO , H_2O et O_2 selon l'équation 2.



Equation 2

Un large pic exothermique d’une grande intensité est observé dans le cas de l’échantillon dopé par Sn²⁺. Ceci indique la présence d’une grande quantité d’eau de structure dans cet échantillon. La **figure IV-6** représente les pertes en poids des échantillons étudiés dans les zones A, B et C, ainsi que la perte en poids totale pour tous les échantillons.

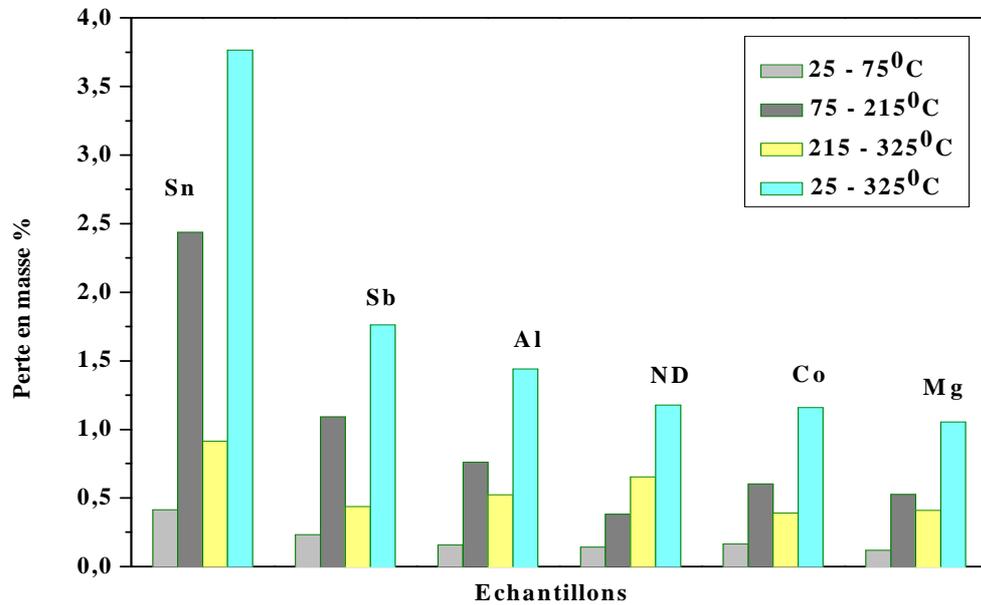


Figure IV-6 : Perte en masse en (%) des échantillons dopés et non dopés.

Les données de perte en masse obtenues et les variations de la taille des cristallites obtenues par diffraction DRX des différents échantillons (voir tableau VI-2) nous mène à conclure que plus la taille des particules de β -PbO₂ est élevée, plus l’hydratation de ces dernières est faible. Ce résultat indique que les particules de la masse active positive représentent un système dynamique dans lequel les processus ci-dessous prennent place.



Equation 3

Zone cristal Zone hydratée (gel)

Lorsque les ions dopants (Me^{2+}) de la solution s'échangent avec les ions H^+ du H_2PbO_3 , le MePbO_3 se forme :



L'incorporation des ions Me^{2+} dans les zones de gel des particules de PbO_2 n'entraîne pas la formation de nouveaux composés, mais plutôt à des inclusions des ions Me^{2+} dans la structure du $\text{PbO}(\text{OH})_2$ ou H_2PbO_3 . Dans le but de maintenir l'équilibre 3, de nouvelles quantités d'eau entrent dans la zone du gel et par conséquent, le $\text{PbO}(\text{OH})_2$ se forme. La cristallinité des particules diminue alors que la zone gel augmente.

En comparant les quantités d'eau accompagnants les cations insérés dans les échantillons étudiés **figure IV-6** et la variation de la taille des particules provoqué par cette eau **figure IV-2**, il devient évident qu'ils ne soient pas strictement équivalents. Ceci signifie que les dopants ne changent pas seulement la quantité de la partie hydratée (c'est à dire le $\text{PbO}(\text{OH})_2$) des particules de la masse active positive mais aussi le rapport entre les parties cristallines et amorphes du bioxyde de plomb.

Les minimums dans les courbes DTG **figure IV-4** signifient une structure à différentes liaisons de H_2O et d'ions dopants dans la zone gel. Ceci est plus évident pour les échantillons dopés par Sn^{2+} et par Sb^{3+} .

Les énergies moyennes de déshydratation ont été calculées à partir de l'intégrale de la surface spécifique du pic exothermique dans le domaine de températures comprises entre 100 et 230 °C. Les valeurs obtenues en fonction de la perte de poids sont illustrées sur la **figure IV-7**.

On observe une dépendance linéaire entre l'énergie et la teneur en eau pour tous les échantillons à l'exception de celui dopé avec Sb^{3+} qui ne respecte pas la linéarité et donne une faible valeur de l'énergie, malgré la grande teneur en eau de cet échantillon.

Ceci indique que l'échantillon dopé par l'antimoine donne des propriétés thermiques très différentes. L'incorporation du Sb^{3+} dans la zone gel fait augmenter le contact entre les chaînes polymériques du bioxyde de plomb amorphe.

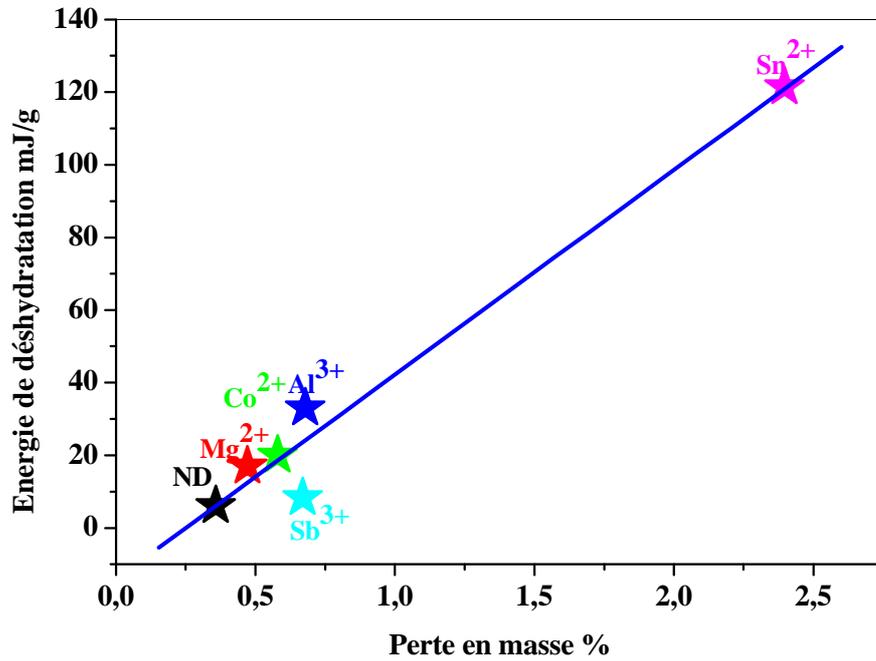
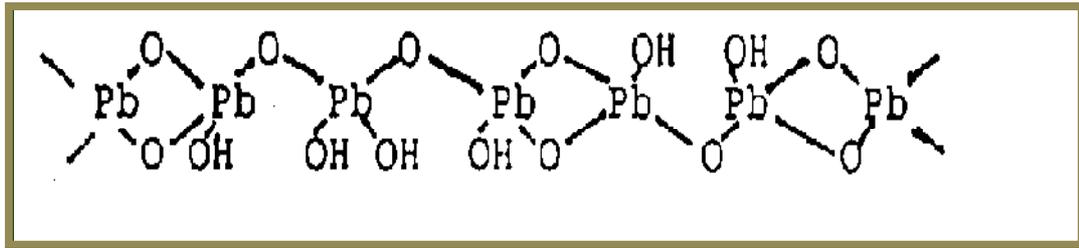


Figure IV-7 : Evolution de l'énergie de déshydratation en fonction de la perte en masse pour les différents échantillons.

Ceci signifie que les agglomérats sont connectés entre eux par des ponts d'antimoine pour former des chaînes polymériques continues le long desquelles les électrons se déplacent aisément, la conductivité électrique est améliorée et l'échange de charges entre les groupes hydroxyles OH^- et les ions Pb^{4+} est plus facile. En conséquence, une faible énergie est nécessaire pour décomposer les sites amorphes de $\text{PbO}(\text{OH})_2$ dans la masse active positive.

Un schéma détaillé démontrant la position des dopants dans la structure de $\beta\text{-PbO}_2$ est mentionné sur la **figure VI-8**.



Chaîne de $\beta\text{-PbO}_2$ non dopé

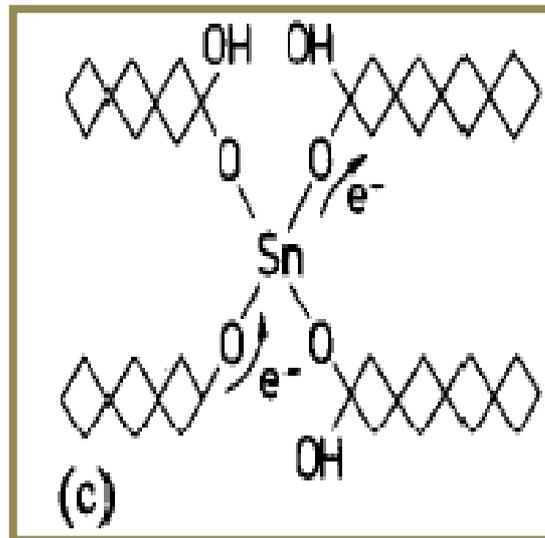
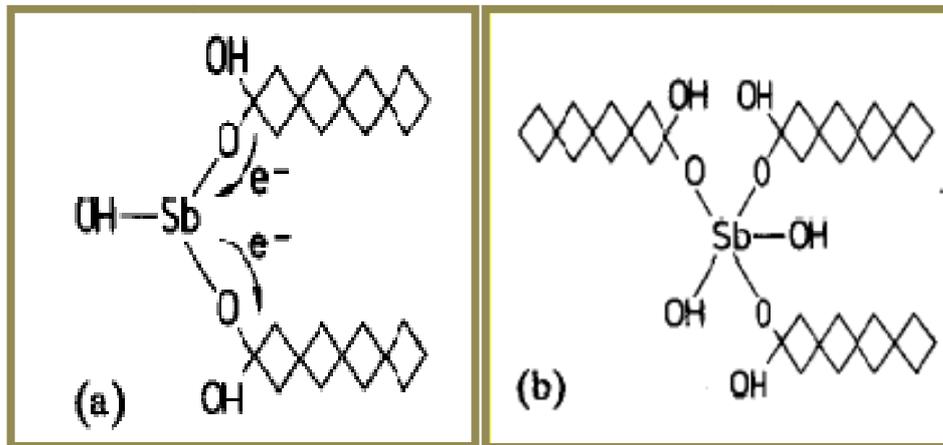


Figure VI-8 : Schéma illustrant la position de Sb^{3+} (a), Sb^{5+} (b) et Sn^{2+} (c) dans la chaîne de $\beta\text{-PbO}_2$.

IV-2-d/ Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La **Figure IV-9** présente les images des particules obtenues par MEB et des agrégats de PbO₂ dopé et non dopé.

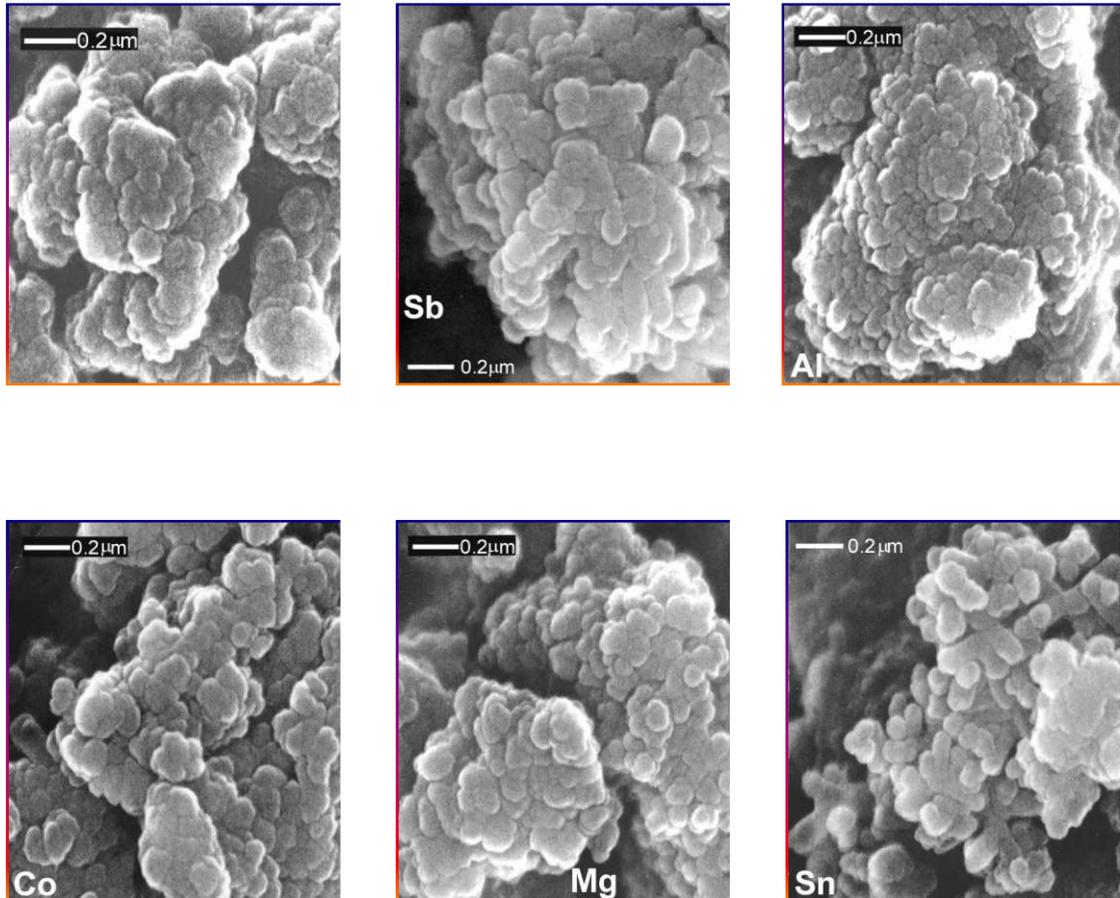


Figure VI-9 : Images microscopiques des particules de β -PbO₂ dopé et non dopé.

Lorsque β -PbO₂ se forme dans une solution sans additifs, la masse active positive contient des particules de β -PbO₂ regroupées en petits agglomérats, qui s'unissent en agrégats. Les ions Al³⁺ ou Sb³⁺ additionnés à l'électrolyte facilitent une interconnexion plus rapprochée des particules de PbO₂ dans des agglomérats, mais des nanoparticules individuelles se distinguent encore. Les ions, Co²⁺, Mg²⁺ et Sn²⁺ facilitent la formation

de $\beta\text{-PbO}_2$

de particules individuelles de $\beta\text{-PbO}_2$ nettement plus prononcées. Sur la base des données de MEB obtenues, on peut conclure de façon générale que les dopants présents dans l'électrolyte exercent une forte influence sur la structure de la masse active positive. La **figure IV-10**, illustre les images obtenues par microscopie à transmission électronique TEM des particules de $\beta\text{-PbO}_2$ et des agrégats de la masse active positive formée dans une solution avec et sans additifs.

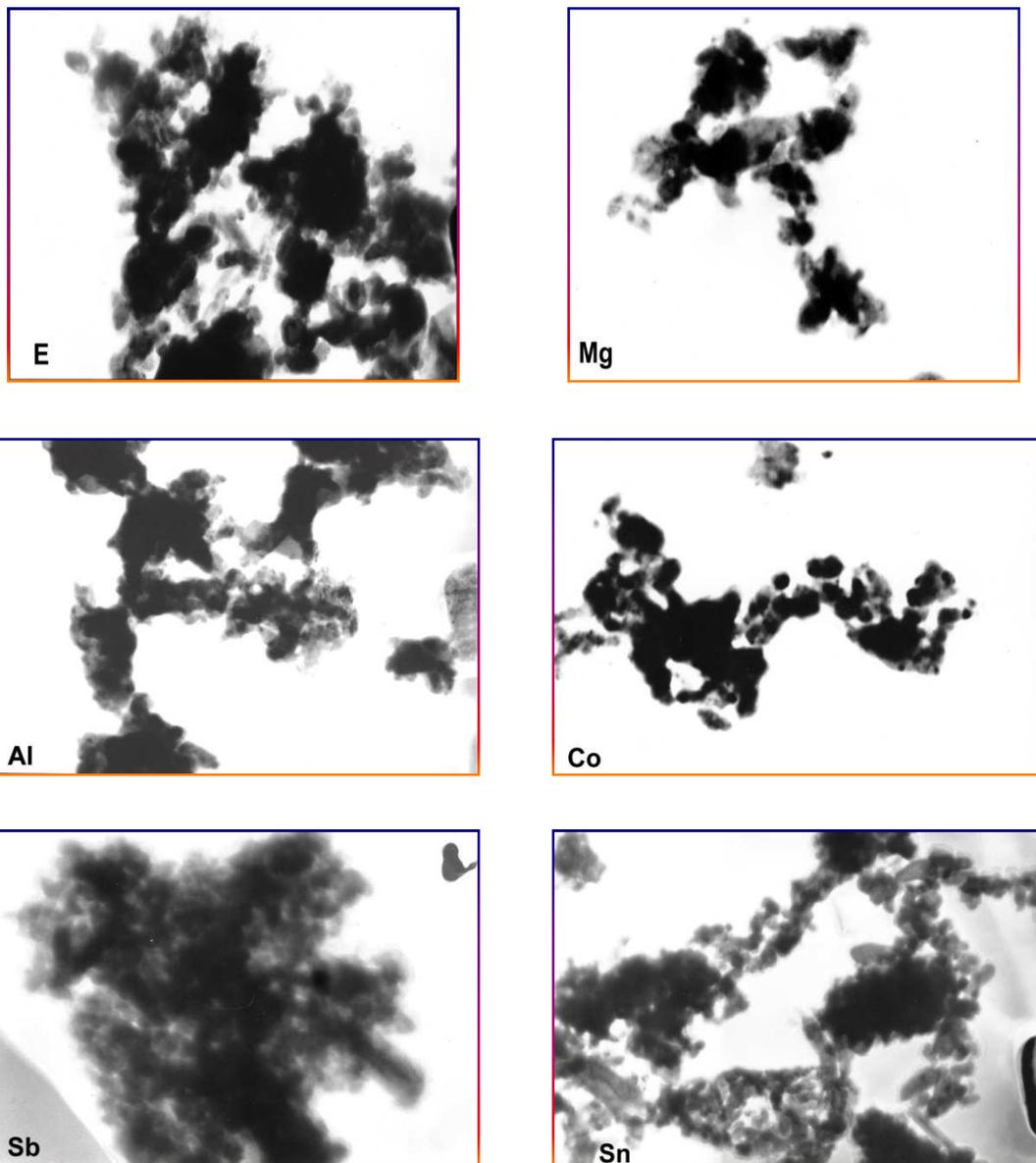


Figure IV-10 : Images de microscopie à transmission électronique TEM de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé et non dopé.

de β -PbO₂

Nous remarquons des particules de β -PbO₂ et des agglomérats à différentes densités. Les zones les plus sombres représentent le cristal, celles qui sont lumineuses sont la partie gel de β -PbO₂. L'addition de Sn²⁺ accentue le nombre de particules de β -PbO₂ hydratées et de petite taille qui sont interconnectées sous forme de chaînes. Les ions Al³⁺ et Sb³⁺ augmentent aussi la partie hydratée des particules de β -PbO₂.

IV-3/ Effet du chauffage sur la structure de β -PbO₂ dopé :

Nous avons chauffé les différentes masses actives positives dopées en choisissant les températures correspondantes aux différentes zones de perte de poids et nous avons combiné la diffraction aux rayons-X comme il a été fait dans le chapitre II pour β -PbO₂ non dopé. La **figure IV-11** représente les spectres DRX pour le β -PbO₂ dopé par Sn²⁺ chauffé à différentes températures. Lorsque les échantillons sont chauffés à une température entre 160 et 225°C, deux nouvelles phases cristallines se forment: PbSO₄ et PbO.PbSO₄. Les zones hydratées dans les particules de β -PbO₂ contiennent quelques ions Pb²⁺ et SO₄²⁻. En chauffant les échantillons, l'eau s'évapore, les ions Pb²⁺ et SO₄²⁻ se regroupent, et des cristaux PbSO₄ et PbO.PbSO₄ se forment. Evidemment, à partir des données du **Tableau IV-3**, le β -PbO₂ dopé par l'étain possède la stœchiométrie la plus basse, il s'écrit PbO_{1,908}. Il y a une quantité importante d'ions Pb²⁺ incorporée dans le réseau cristallin de PbO₂ ou dans les zones de gel, qui réduisent sa stœchiométrie.

Ces processus sont observés seulement pour l'échantillon dopé par Sn²⁺, ce qui indique que les ions Sn²⁺ affectent la structure et la stœchiométrie de PbO₂. Cet effet concerne les parties cristallines et amorphes des particules de β -PbO₂.

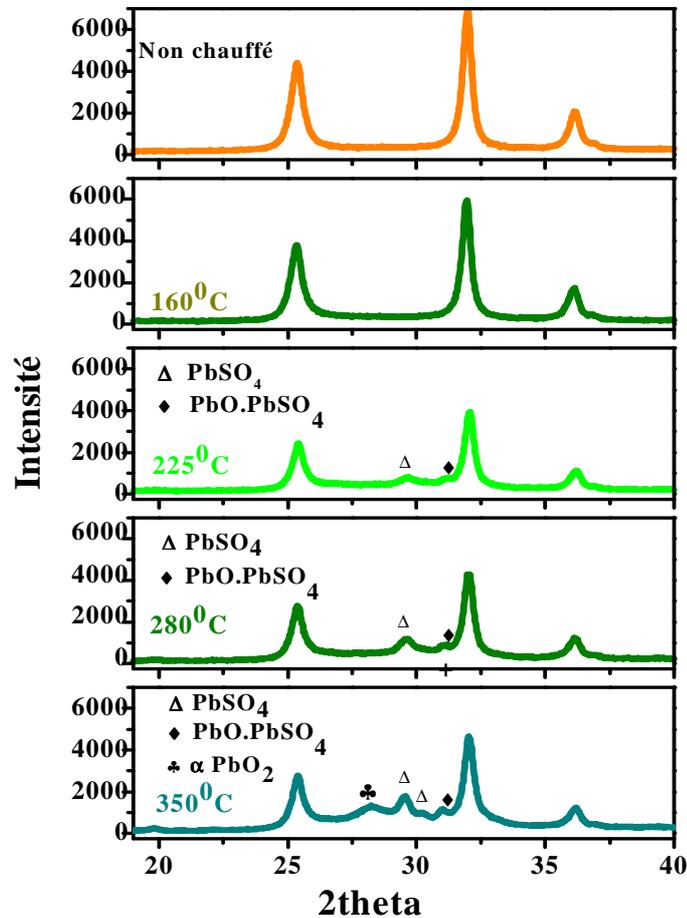


Figure IV-11 : DRX de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par l'étain et chauffé à différentes températures

En chauffant les échantillons dopés, des modifications structurales se produisent aussi bien dans la partie cristalline que la zone hydratée de la masse active positive. Nous avons étudié ces variations en combinant l'analyse de diffraction aux rayons-X et l'analyse thermique ATG. Les figures IV-12, 13, 14, 15 et 16 représentent les variations de l'intensité des pics de diffraction RX de $\beta\text{-PbO}_2$ dopés respectivement par Al^{3+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{2+} et enfin par Co^{2+} durant le chauffage des échantillons dopés à différentes températures.

de $\beta\text{-PbO}_2$

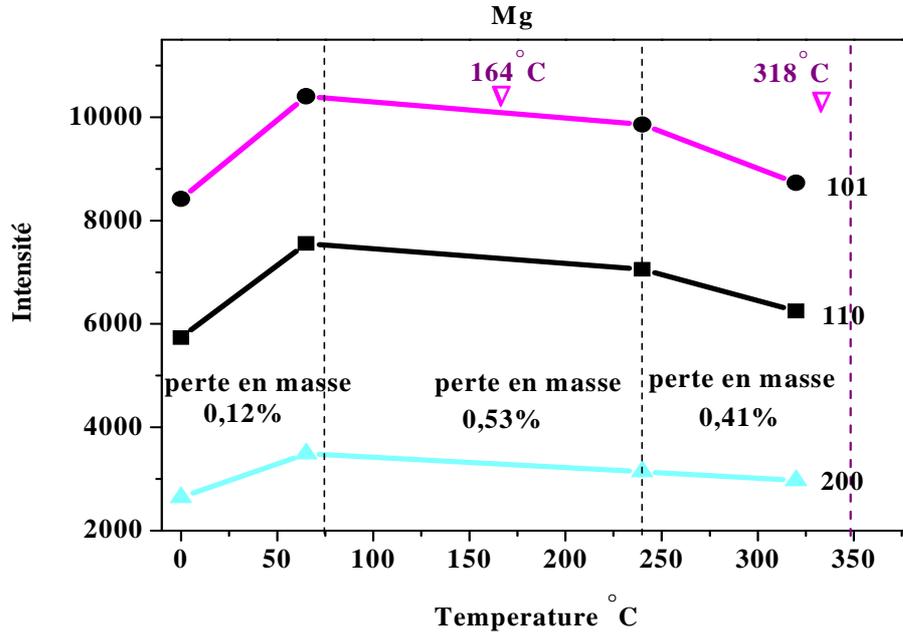


Figure IV-12 : Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par Mg^{2+} .

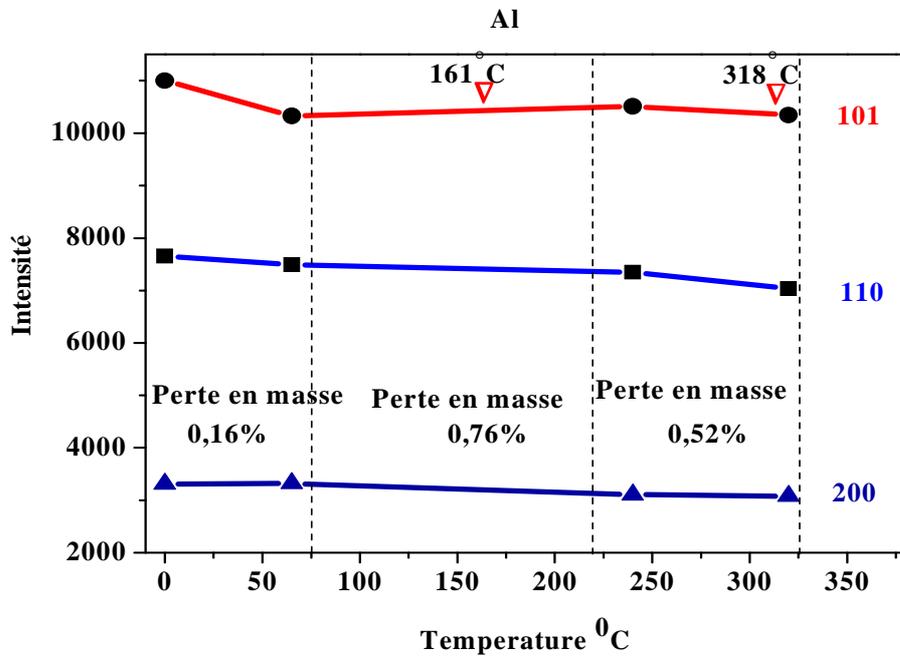


Figure IV-13: Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par Al^{3+} .

de $\beta\text{-PbO}_2$

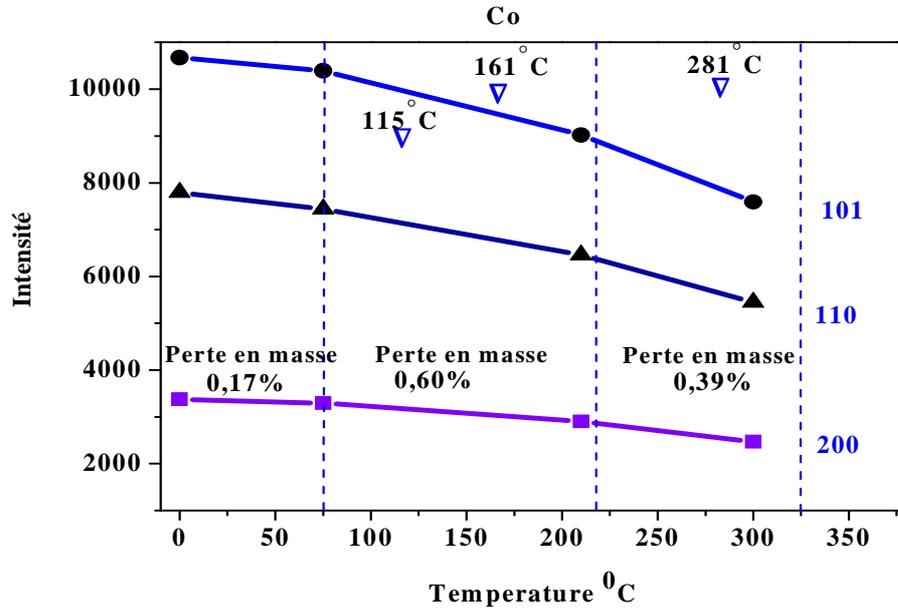


Figure IV-14: Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par Co^{2+} .

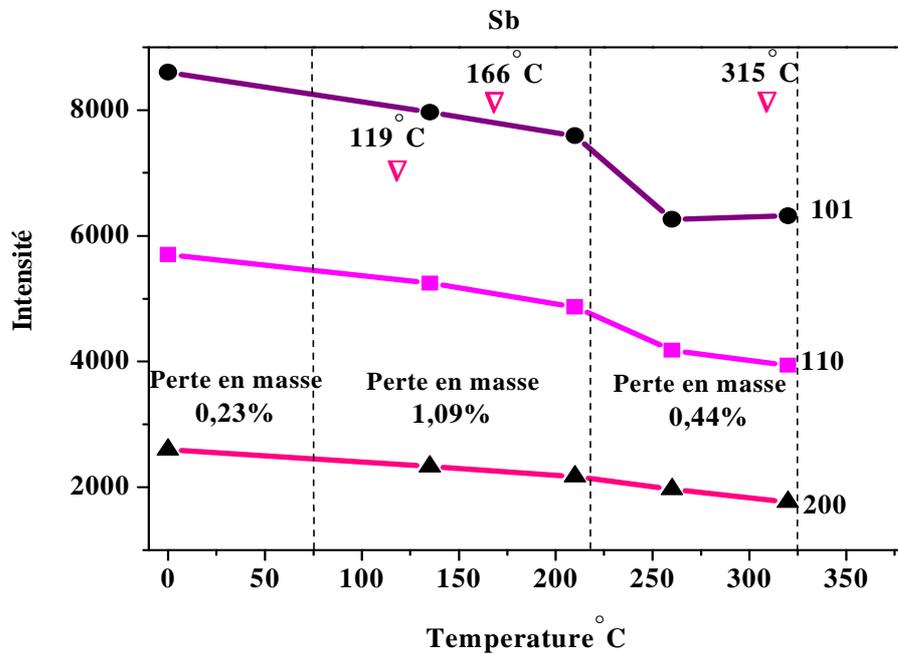


Figure IV-15 : Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par Sb^{3+} .

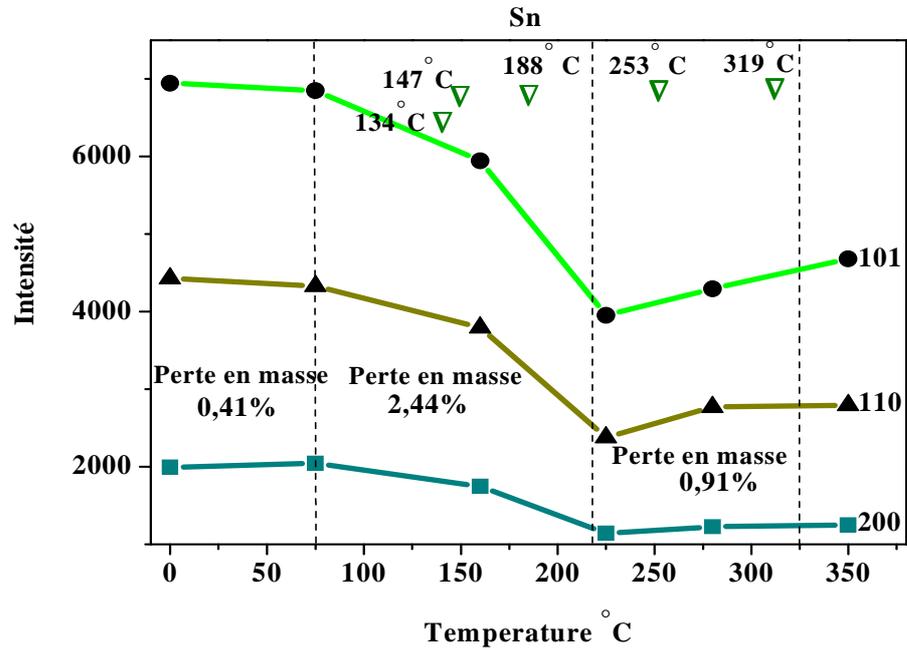


Figure IV-16: Effet du chauffage sur l'intensité des pics de DRX et sur la perte en masse de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par Sn^{2+} .

Nous remarquons que lorsque les échantillons sont chauffés à 75 °C, la cristallinité des échantillons dopés par Mg^{2+} augmente, ce qui indique le départ d'une partie d'eau faiblement liée au $\beta\text{-PbO}_2$ c'est le cas pour l'échantillon non dopé (chapitre II). Lorsque l'échantillon non dopé et celui dopé par Al^{3+} sont portés à des températures au delà de 160°C, ils se déshydratent, mais aucune remarquable variation de la cristallinité de PbO_2 n'est observée. Par contre, pour $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par Mg^{2+} , le chauffage entre 210°C et 320°C, la courbe montre une diminution dans l'intensité relative des pics de DRX, ce qui indique la cristallisation du bioxyde de plomb (voir la variation de la taille des particules en fonction du chauffage en Annexe). Dans le cas de l'échantillon dopé par Sb^{3+} et celui dopé par Co^{2+} , la cristallisation due à la déshydratation continue lorsqu'on prolonge le chauffage à des températures plus élevées. Lorsqu'on chauffe les échantillons dopés par Sn^{2+} à 350 °C, il en résulte une cristallisation de $\beta\text{-PbO}_2$ et on assiste à un début de décomposition du $\beta\text{-PbO}_2$ et de formation du $\alpha\text{-PbO}_2$. Nous pouvons conclure que l'insertion de faibles quantités de dopants dans la masse active positive exerce selon le type de dopant une forte influence sur la structure de $\beta\text{-PbO}_2$.

IV-4/ Caractérisation électrique des pastilles de β -PbO₂ dopés :

Les mesures de la conductivité électrique sont effectuées avec le même montage utilisé lors de la caractérisation électrique de β -PbO₂ non dopé dans le chapitre III. Les valeurs de la conductivité électrique des différents échantillons sont rassemblées dans le **Tableau IV-4.**

Tableau IV-4: Valeurs de la conductivité électrique des différentes pastilles de β -PbO₂.

	l (cm)	R (Ω)	s/l (cm)	φ (Ω .cm)	$\lambda=1/\varphi$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
β -PbO ₂ non dopé	0,089	20,66	10,67	220,44	$4,53 \cdot 10^{-3}$
β -PbO ₂ + Sn ²⁺	0,085	95	11,17	1061,15	$0,942 \cdot 10^{-3}$
β -PbO ₂ + Sb ³⁺	0,089	27,33	10,67	291,61	$3,42 \cdot 10^{-3}$
β -PbO ₂ + Al ³⁺	0,082	190	11,58	2200,2	$0,454 \cdot 10^{-3}$
β PbO ₂ + Mg ²⁺	0,072	44,33	13,19	584,71	$1,71 \cdot 10^{-3}$
β -PbO ₂ + Co ²⁺	0,084	50	11,30	565	$1,76 \cdot 10^{-3}$

L'étude comparative des valeurs de conductivité des différents échantillons montre que l'incorporation des dopants dans la partie gel de PbO₂ influe sur les propriétés électriques de PbO₂. A part l'antimoine qui donne une valeur proche de celle de PbO₂ non dopé, les autres ions provoquent une diminution de la conductivité électrique.

de β -PbO₂IV-5/ Effet du dopage sur la capacité de réduction de β -PbO₂ :IV-5-a / Voltamétrie cyclique sur plaques de β -PbO₂ dopé:

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail a une surface spécifique apparente de 0,7 cm², elle est située à une distance de 1 cm d'une électrode large en platine. Une électrode de référence Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturée a été utilisée. Les courbes potentiel-courant ont été enregistrées après cyclage des électrodes dans une solution de H₂SO₄ 1,28 dans une plage de potentiel allant de 1,4 à 0 V et une vitesse de balayage égale à 100 mVs⁻¹. Les voltammogrammes obtenus sont représentés respectivement par les **figures IV-17, 18,19, 20, 21**.

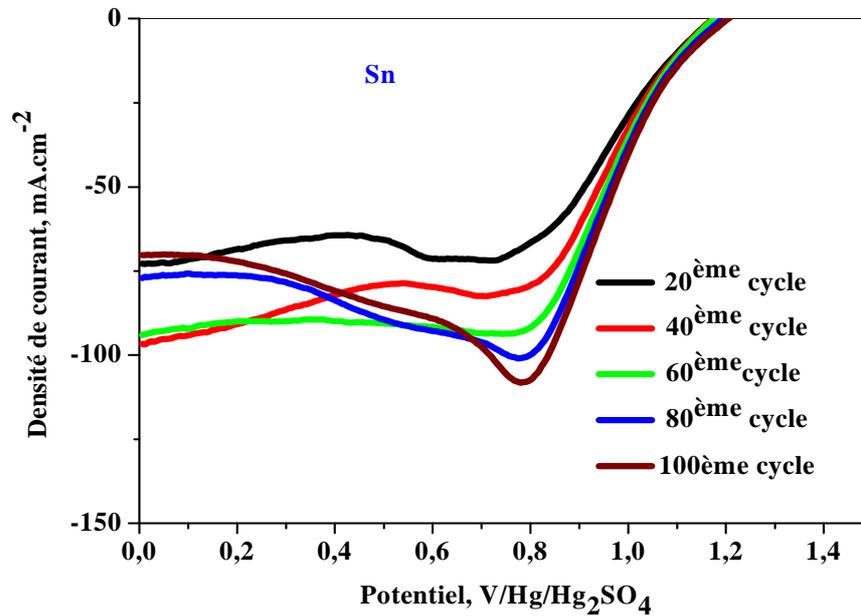


Figure IV-17 : Voltammogramme relatif à la réduction de β -PbO₂ dopé par l'étain.

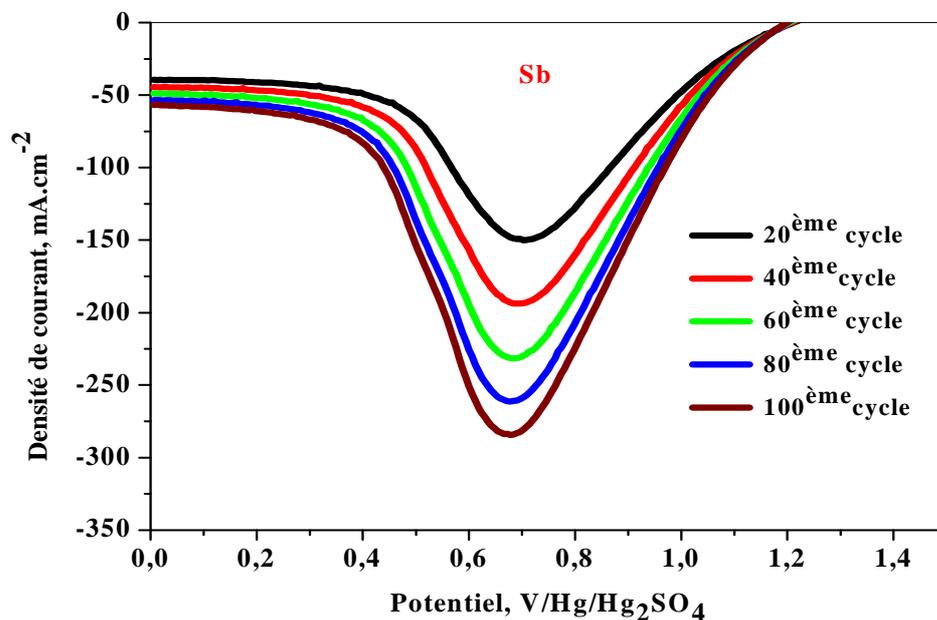
de $\beta\text{-PbO}_2$ 

Figure IV-18: Voltamogramme relatif à la réduction de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par l'antimoine.

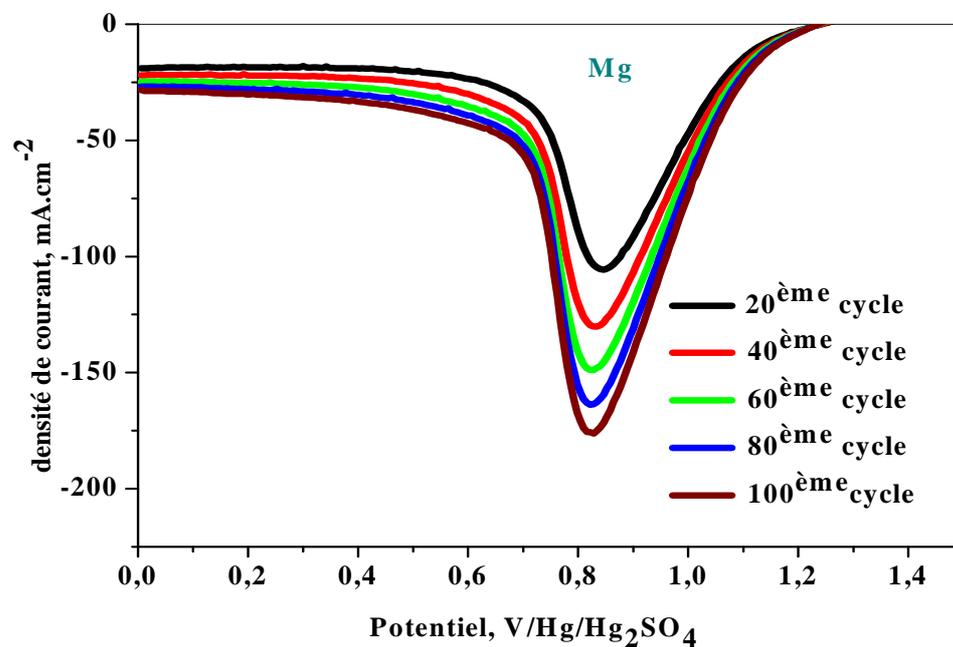


Figure IV-19: Voltamogramme relatif à la réduction de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par le magnésium.

de $\beta\text{-PbO}_2$

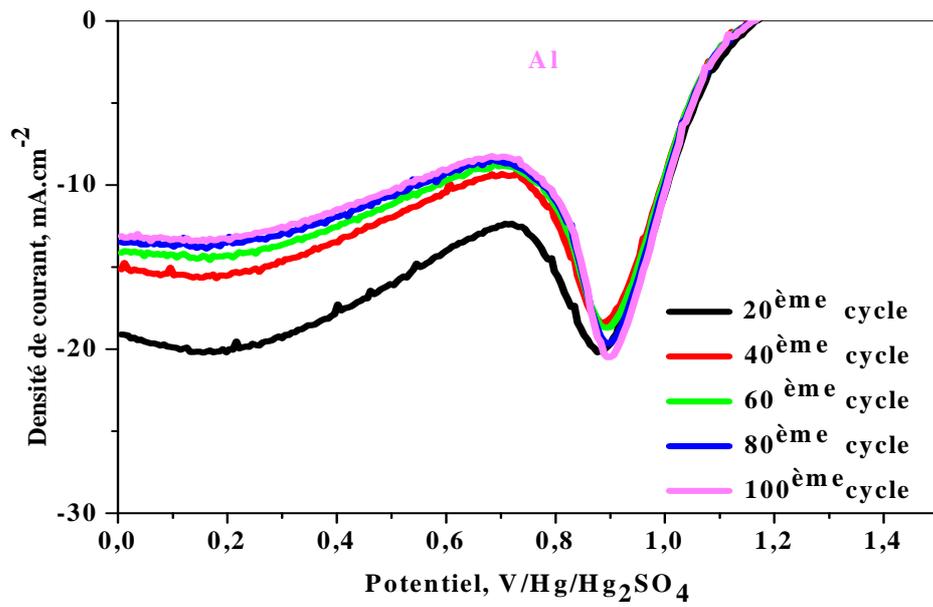


Figure IV-20 : Voltamogramme relatif à la réduction de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par l'aluminium.

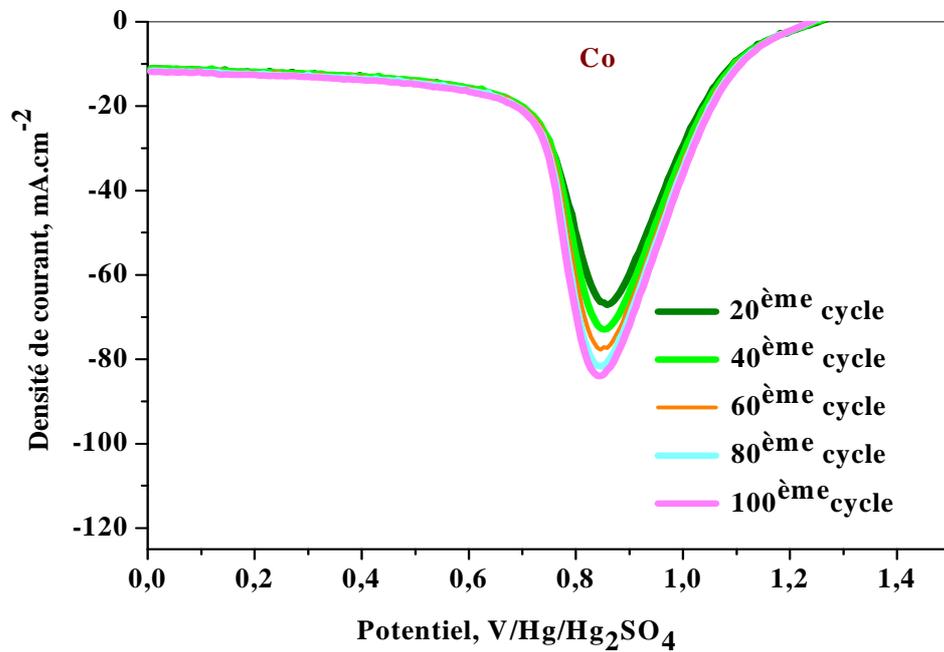


Figure IV-21 : Voltamogramme relatif à la réduction de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par le cobalt.

de $\beta\text{-PbO}_2$

La capacité exprimée en mAh.cm^{-2} est déterminée par le calcul de l'intégrale de la surface spécifique du pic cathodique correspondant à la réduction de PbO_2 en PbSO_4 . La capacité de réduction de $\beta\text{-PbO}_2$ en fonction du nombre de cycles pour les échantillons dopés et non dopés est illustrée par la **figure IV-22**.

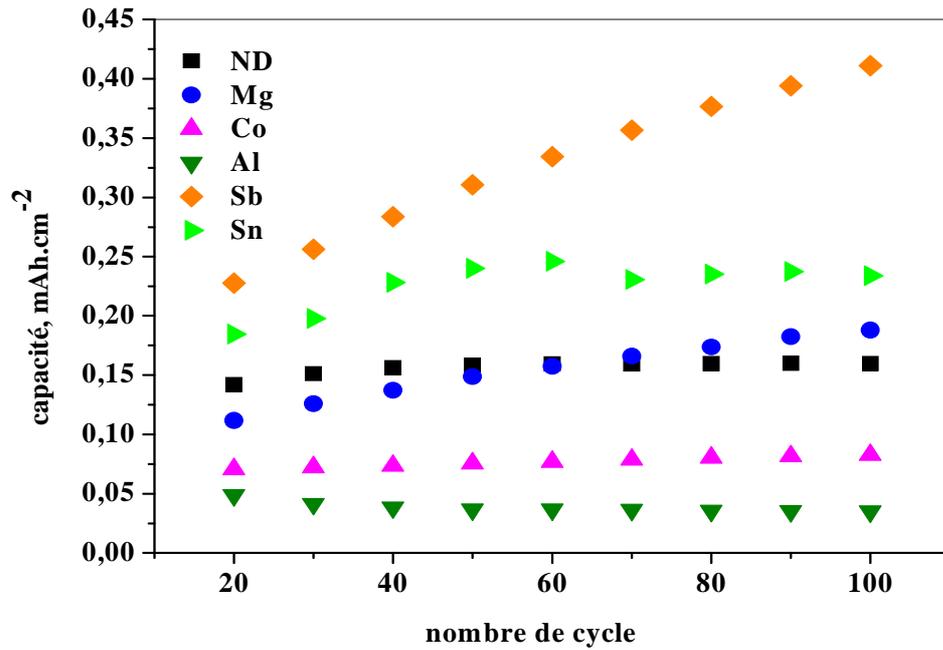


Figure IV-22: Variation de la capacité de réduction de βPbO_2 dopé et non dopé en fonction du nombre de cycles.

On constate que la capacité de $\beta\text{-PbO}_2$ augmente durant les premiers cycles puis atteint une valeur stable à partir du 40^{ème} cycle. Presque aucune différence n'a été enregistrée avec l'échantillon dopé par le magnésium à l'exception d'une faible augmentation de la valeur de la capacité durant les 20 derniers cycles. Par contre, les échantillons dopés par le cobalt et l'aluminium respectivement diminuent la capacité de réduction de $\beta\text{-PbO}_2$. L'étain et l'antimoine augmentent nettement la capacité de décharge de $\beta\text{-PbO}_2$. L'allure de la courbe relative à l'échantillon dopé par l'étain présente un profil similaire à celui de $\beta\text{-PbO}_2$ non dopé. L'antimoine par contre présente une capacité de réduction supérieure et une augmentation linéaire bien nette est enregistrée en fonction du nombre de cycles ce qui montre que l'incorporation de l'antimoine au sein de la

de $\beta\text{-PbO}_2$

structure de PbO_2 lui procure un comportement particulier par rapport aux autres dopants.

IV-5-b/ Décharges intensiostatiques sur poudre :

Le montage électrique est semblable à celui utilisé dans le troisième chapitre. Les courbes de décharge de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par l'antimoine et l'étain sont comparées avec celles de $\beta\text{-PbO}_2$ non dopé sur la **figure IV-23**. La variation du potentiel est mesurée en fonction de la capacité de l'électrode exprimée en mAh.g^{-1} .

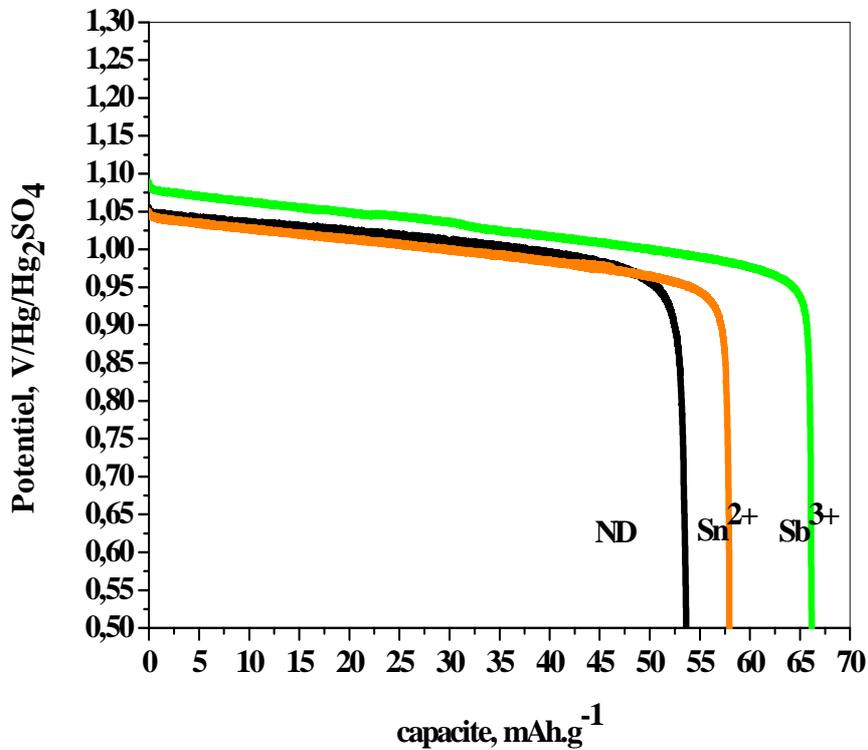


Figure IV-23 : Décharges intensiostatiques sur poudre de $\beta\text{-PbO}_2$ non dopé et celui dopé par l'étain et l'Antimoine.

Nous pouvons conclure que L'étain et l'antimoine sont tous deux introduits dans les zones hydratées de β -PbO₂ et améliorent son activité électrochimique et ses performances électriques.

On peut voir que l'étain et l'échantillon non dopé présentent un profil similaire à l'exception d'une faible augmentation de la valeur de la capacité enregistrée pour le β PbO₂ dopé par l'étain. Par contre, l'échantillon dopé par l'antimoine présente un palier de potentiel plus élevé et une valeur et une capacité meilleure par rapport aux autres échantillons. Ce résultat confirme les valeurs précédentes de la capacité obtenues lors du cyclage voltamétrique sur poudre.

Conclusion générale

Le présent travail est une contribution à l'étude du mécanisme de réduction de $\beta\text{-PbO}_2$, dans le but d'éclaircir les phénomènes qui interviennent lors de la décharge d'un accumulateur au plomb afin d'améliorer la capacité de la masse active positive. L'étude de $\beta\text{-PbO}_2$ a montré que :

L'examen du spectre de diffraction R-X de $\beta\text{-PbO}_2$ synthétisé par voie électrochimique nous permet de distinguer les raies principales caractéristiques de la variété $\beta\text{-PbO}_2$. L'analyse chimique a montré que $\beta\text{-PbO}_2$ présente un écart à la stœchiométrie, il s'écrit $\text{PbO}_{1,966}$ avec un taux en Pb^{IV} égale à 93,59 %.

L'analyse thermique a montré que la déshydratation de $\beta\text{-PbO}_2$ se fait entre 25 et 320°C, le départ de l'eau physisorbée commence à 60°C et celui de l'eau de structure se fait en deux étapes dans la zone de température comprise entre 180 et 300 °C.

La microscopie électronique à balayage a montré que $\beta\text{-PbO}_2$ contient des particules regroupées sous forme de petits agglomérats décrivant nettement la zone cristal et la zone hydratée de $\beta\text{-PbO}_2$, il est clair que la partie cristal occupe la plus grande partie.

La voltamétrie cyclique sur MEC a montré lors du balayage de tension entre 1,5 V et 0,5V, un pic de réduction de PbO_2 en PbSO_4 aux environs de 0,8 V et un pic d'oxydation de PbSO_4 en PbO_2 à 1,35V.

Lors du cyclage voltamétrique des plaques de $\beta\text{-PbO}_2$, la capacité de décharge augmente nettement durant les premiers cycles puis se stabilise à partir du 40^{ème} cycle. Le chauffage de $\beta\text{-PbO}_2$, influe négativement sur sa réactivité électrochimique. L'étude de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé par les ions Sn^{2+} , Sb^{3+} , Co^{2+} , Mg^{2+} et Al^{3+} a montré que :

Les différents ions métalliques se sont incorporés en quantités différentes dans les particules de $\beta\text{-PbO}_2$ réduisant la stœchiométrie et la taille des particules de $\beta\text{-PbO}_2$ à l'exception du Cobalt.

Lors du chauffage de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé, une augmentation de la perte en poids totale est observée avec les échantillons dopés par l'antimoine et l'étain.

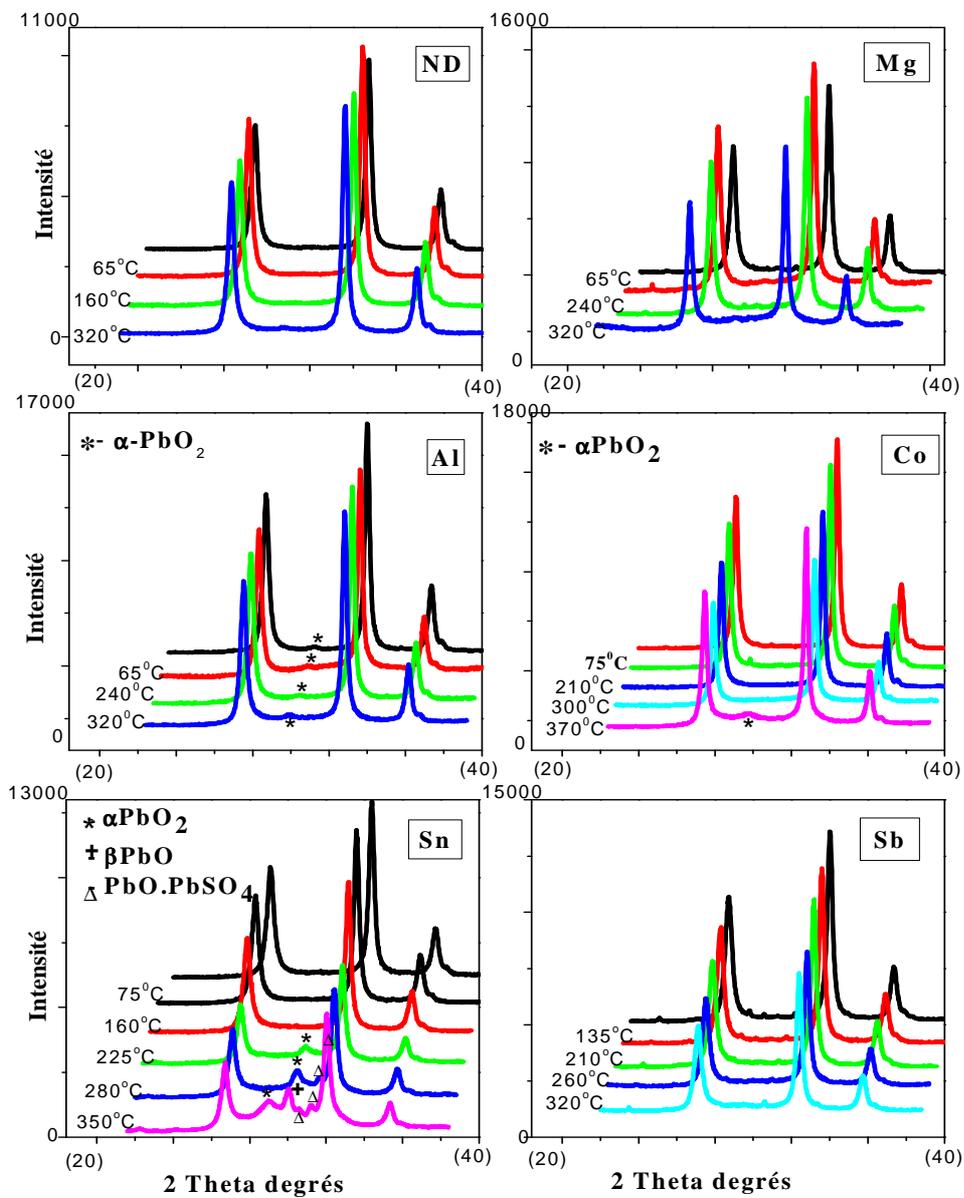
Conclusion générale

L'incorporation de l'étain et de l'antimoine dans les zones de gel de la masse active positive entraîne une diminution de la cristallinité et l'apparition de petites particules amorphes et hydratées.

Une remarquable amélioration de la capacité de décharge est observée avec les échantillons dopés avec l'étain et l'antimoine.

Ces résultats expérimentaux devraient être pris en considération dans le processus de fabrication des batteries Plomb-acide et ce, afin d'améliorer la capacité de la masse active positive et les performances de l'accumulateur au plomb.

Annexe



Les valeurs des raies et des distances réticulaires des différents échantillons sont regroupées dans les **tableaux VI-1-VI- 6**.

Tableau 1 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO₂ non dopé.

2 θ (deg)	d (A°)
25,371	3,5
31,997	2,797
36,180	2,480
49,092	1,8559
52,114	1,7534
54,214	1,6941
60,747	1,5253
62,471	1,4849

Tableau 2 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO₂ dopé par Sb³⁺.

2 θ (deg)	d (A°)
25,358	3,5
31,976	2,797
36,154	2,480
49,070	1,8559
52,083	1,7534
54,194	1,6941
60,720	1,5253
62,425	1,4849

Tableau 3 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO₂ dopé par Mg²⁺.

2 θ (deg)	d (Å°)
25,371	3,5
31,989	2,797
36,178	2,480
49,093	1,8559
52,106	1,7534
54,197	1,6941
60,732	1,5253
62,460	1,4849

Tableau 4 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO₂ dopé par Sn²⁺.

2 θ (deg)	d (Å°)
25,349	3,5
31,968	2,797
36,143	2,480
49,060	1,8559
52,065	1,7534
54,190	1,6941
60,705	1,5253
62,411	1,4849

Tableau 5 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO₂ dopé par Al³⁺.

2 θ (deg)	d (Å°)
25,373	3,5
31,988	2,797
36,179	2,480
49,086	1,8559
52,109	1,7534
54,195	1,6941
60,733	1,5253
62,462	1,4849

Tableau 6 : Principales raies du spectre R-X de β -PbO₂ dopé par Co²⁺.

2 θ (deg)	d (Å°)
25,369	3,5
31,993	2,797
36,186	2,480
49,087	1,8559
52,117	1,7534
54,208	1,6941
60,747	1,5253
62,477	1,4849

Tableau 7: Variation de la taille des particules de β -PbO₂ non dopé en fonction du chauffage.

	Largeur à mi hauteur (A°) du pic (110)	Taille (nm)
Non chauffé	0,42632	38,93
65°C	0,42357	39,18
160°C	0,4211	39,41
320°C	0,4073	40,74

Tableau 8 : Variation de la taille des particules de β -PbO₂ dopé par Mg²⁺ en fonction du chauffage.

	Largeur à mi hauteur (A°) du pic (110)	Taille (nm)
Non chauffé	0,44519	37,28
65°C	0,44006	37,70
210°C	0,39433	38,07
320°C	0,43587	42

Tableau 9 : Variation de la taille des particules de β -PbO₂ dopé par Al³⁺ en fonction du chauffage.

	Largeur à mi hauteur (A°) du pic (110)	Taille (nm)
Non chauffé	0,43680	37,99
65°C	0,42436	39,10
240°C	0,43782	37,90
320°C	0,43148	38,46

Tableau 10: Variation de la taille des particules de β -PbO₂ dopé par Co²⁺ en fonction du chauffage.

	Largeur à mi hauteur (A°) du pic (110)	Taille (nm)
Non chauffé	0,38424	43,19
75°C	0,35227	47,11
210°C	0,34949	47,48
300°C	0,33069	50,18
370°C	0,32709	50,74

Tableau 11 : Variation de la taille des particules de β -PbO₂ dopé par Sb³⁺ en fonction du chauffage.

	Largeur à mi hauteur (A°) du pic (110)	Taille (nm)
Non chauffé	0,51663	32,12
135°C	0,51640	32,14
210°C	0,51103	32,47
260°C	0,50508	32,86
320°C	0,50162	33,08

Tableau 12 : Variation de la taille des particules de β -PbO₂ dopé par Sn²⁺ en fonction du chauffage.

	Largeur à mi hauteur (A°) du pic (110)	Taille (nm)
Non chauffé	0,55262	30
75°C	0,53722	30,90
160°C	0,53466	31,04
225°C	0,51644	32,13
280°C	0,4952	33,51
350°C	0,45929	36,13

تخزين الطاقة الكهربائية ينطوي على استخدام مدخرات كهروكيميائية، وعلى الرغم من بذل جهود كبيرة للعثور على مولدات كهربائية جديدة إلا أن المدخرة الرصاصية الحمضية التي اكتشفت في 1860 من قبل بلانتي، لا تزال حتى اليوم المولد الأكثر كفاءة، وتستند أساساً إليه على تفاعل ارجاع PbO_2 إلى $PbSO_4$.

إن دراسة تفاعل ارجاع PbO_2 على مسرى ذو فجوة مجهرية يؤكد أن آلية تفاعل الإرجاع تتبع نظام انتشار شبه سريع. إن تسخين الكتلة الموجبة النشطة يؤثر سلباً على السعة الكهربائية للمدخرة و هذا ما يؤكد أن PbO_2 يحتوى على مناطق بلورية و اخرى هلامية رطبة ذات ناقلية الكترونية و بروتونية..

إن إدراج ايونات معدنية إلى PbO_2 يؤثر على التكوين والخصائص الهيكلية للكتلة الموجبة النشطة. وقد أظهرت النتائج أن كمية الماء الموجودة في المناطق الهلامية الرطبة والسعة الكهربائية تعتمدان أساساً على طبيعة المعدن . و قد لوحظ أيضاً حدوث ارتفاع في السعة الكهربائية عند إدراج كل من الانتيمون Sb و القصدير Sn.

الكلمات المفتاحية : المدخرة الرصاصية, PbO_2 , ارجاع مسرى ذو فجوة مجهرية, سعة, منشط..

Résumé :

Le stockage de l'énergie électrique réside dans l'utilisation des générateurs électrochimiques, malgré les efforts déployés dans le but de mettre au point de nouveaux générateurs électrochimiques, L'accumulateur au plomb, découvert en 1860 par Planté, reste de nos jours le générateur le plus fiable, son fonctionnement est basé essentiellement sur la réduction de PbO_2 en $PbSO_4$.

L'étude du mécanisme de réduction de PbO_2 sur l'électrode à microcavité confirme que c'est un régime diffusif semi rapide, le chauffage de la masse active positive affecte négativement la capacité de réduction ce qui confirme que c'est un système cristal-gel avec une conductivité d'électrons et de protons dans les zones de gel hydratées. Le dopage de PbO_2 par les ions métalliques affecte la composition et les propriétés structurales de la masse active positive. Les résultats ont montré que la quantité d'eau présente dans les zones du gel et la capacité de décharge dépendent principalement de la nature du dopant. Une amélioration de la capacité est observée pour les échantillons dopés avec l'étain et l'antimoine.

Mots Clés : Accumulateur au plomb, PbO_2 , Réduction, Electrode à microcavité, Capacité, Dopants

Abstract:

The storage of the electrical energy involves the use of electrochemical generators, although great efforts were made to find new electrochemical systems. Lead-acid battery which is discovered in 1860 by Planté still remains the most available and efficient generator, its mechanism is mainly based on PbO_2 reduction into $PbSO_4$.

The investigation of the reduction of PbO_2 using microcavity electrode confirms that the mechanism is a semi rapid diffusional system, the heating of the active positive mass(PAM) affects unfavorably the reduction capacity which supports the concept of gel-crystal system with electron-proton conductivity of hydrated gel zones. Doping PbO_2 with metallic ions affects both composition and structural properties of the PAM. The results showed that the water amount present in gel zones and the discharge capacity depend mainly on the nature of the dopant. Enhanced capacity is observed with both tin and antimony doped samples.

Key words: Lead acid battery, PbO_2 , Reduction, Microcavity electrode, Capacity, Dopants.